

POLYALCOXYAMINES ISSUES DE NITROXYDES β -SUBSTITUES

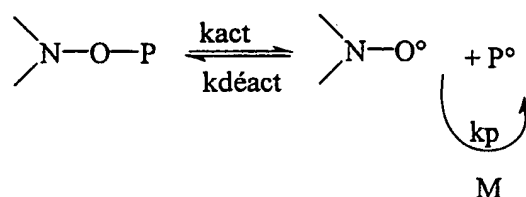
=====

La présente invention a pour objet des polyalcoxyamines obtenues
5 à partir de nitroxydes β -substitués, utilisables notamment comme
amorceurs des polymérisations radicalaires.

Les développements récents de la polymérisation radicalaire
contrôlée ont mis en évidence l'intérêt de polyalcoxyamines telles que
décrites dans Accounts of Chemical Research, 1997, 30, pages 373-382.

10 Ces polyalcoxyamines, sous l'effet de la chaleur, en présence
d'une oléfine polymérisable par voie radicalaire, amorcent la
polymérisation tout en permettant de la contrôler.

Le mécanisme de ce contrôle peut être schématisé comme ci-
après :



15

avec M représentant une oléfine polymérisable et P la chaîne polymérique
en croissance.

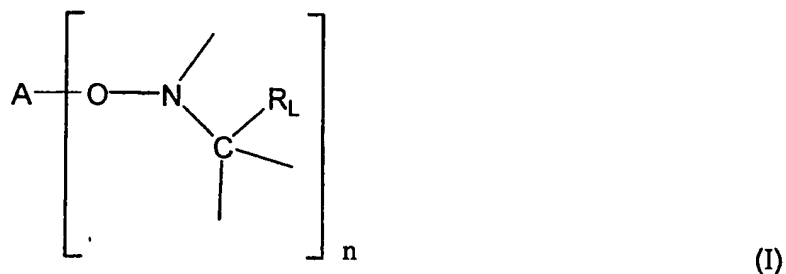
La clé du contrôle est liée aux constantes $k_{\text{déact}}$, k_{act} et k_p (T.
20 Fukuda et A. Goto, Macromolécules 1999, 32, pages 618 à 623). Si le
rapport $k_{\text{déact}} / k_{\text{act}}$ est trop élevé, la polymérisation est bloquée, tandis que
lorsque le rapport $k_p / k_{\text{déact}}$ est trop important, ou lorsque le rapport $k_{\text{déact}} /$
 k_{act} est trop faible, la polymérisation n'est pas contrôlée.

Il a été constaté (P. Tordo et al., Polym. Prep. 1997, 38, pages
25 729 et 730 ; et C.J. Hawker et al., Polym. mater. Sci. Eng., 1999, 80,
pages 90 et 91) que des alcoxyamines β -substituées permettent
d'amorcer et de contrôler efficacement la polymérisation de plusieurs
types de monomères, alors que les alcoxyamines dérivées de TEMPO
[telles que le (2',2',6',6'-tétraméthyl-1'-pipéridinyloxy)méthyl benzène

mentionnées dans Macromolecules 1996, 29, pages 5245-5254] ne contrôlent que les polymérisations des dérivés styréniques.

La demanderesse a maintenant trouvé qu'à partir de polyalcoxyamines de formule générale (I) :

5

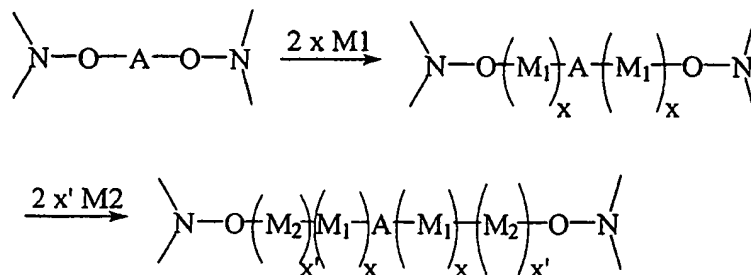


dans laquelle $n \geq 2$,

A représente un cœur polyfonctionnel et R_L un radical présentant
10 une masse molaire supérieure à 15, A et R_L seront plus amplement définis plus loin, elle pouvait synthétiser des polymères et des copolymères aux architectures bien définies.

A partir d'une dialcoxyamine, de formule (I) dans laquelle $n=2$, il
est possible de synthétiser des copolymères tribloc, chaque bloc étant
15 issu de monomères aussi différents que les acrylates d'alkyle et/ou les dérivés styréniques, avec un excellent contrôle de la polymérisation et de la polydispersité et avec des temps de réaction de polymérisation très courts.

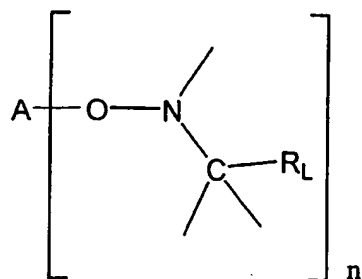
Ainsi, par exemple, il est possible de polymériser successivement
20 2 monomères M1 et M2 :



A titre d'exemple, M1 = acrylate d'alkyle et M2 = styrène.

A partir d'une trialcoxyamine, on obtiendra des polymères dits en étoile.

L'invention a donc pour objet des polyalcoxyamines de formule



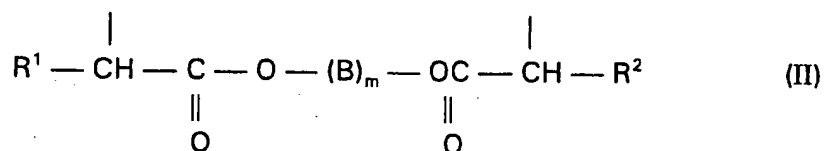
générale (I) :

5

dans laquelle : $n \geq 2$,

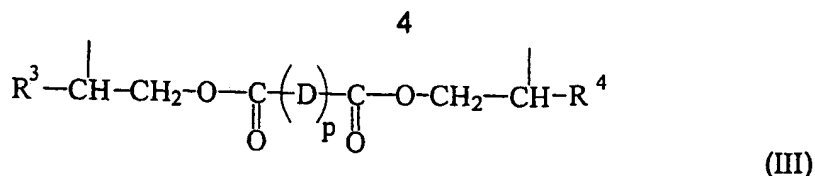
- A représente une structure di- ou polyvalente qui peut être choisie parmi les structures ci-après données à titre non limitatif :

10

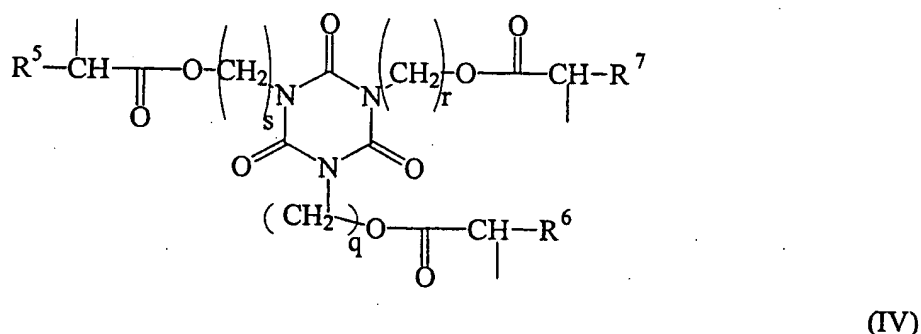


15

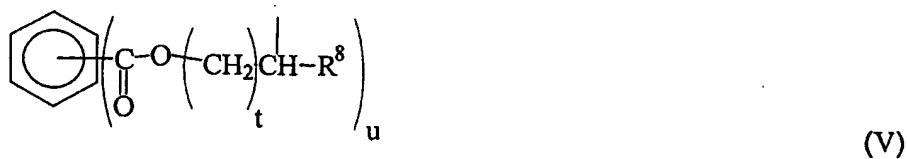
dans laquelle R^1 et R^2 ; identiques ou différents, représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 10, des radicaux phényle ou thiényle éventuellement substitués par un atome d'halogène tel que F, Cl, Br, ou bien par un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 4, ou bien encore par des radicaux nitro, alcoxy, aryloxy, carbonyle, carboxy ; un radical benzyle, un radical cycloalkyle ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 3 à 12, un radical comportant une ou plusieurs insaturations ; B représente un radical alkylène linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 20 ; m est un nombre entier allant de 1 à 10 ;



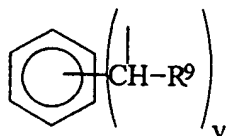
dans laquelle \bar{R}^3 et R^4 , identiques ou différents, représentent des radicaux aryle, pyridyle, furyle, thiényle éventuellement substitués par un atome d'halogène tel que F, Cl, Br, ou bien par un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 4, ou bien encore par des radicaux nitro, alcoxy, aryloxy, carbonyle, carboxy ; D représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 6, un radical phénylène, un radical cycloalkylène ; p allant de 0 à 10 ;



15 - dans laquelle R^5 , R^6 et R^7 , identiques ou différents, ont les mêmes significations que R^1 et R^2 de la formule (II), q, r et s sont des nombres entiers allant de 1 à 5 ;

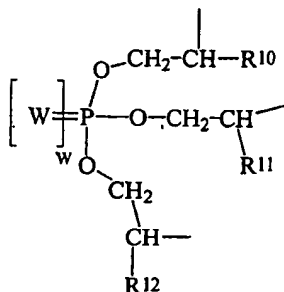


dans laquelle R^8 a la même signification que R^3 et R^4 de la formule (III), t est un nombre entier allant de 1 à 4, u est ≥ 2 et ≤ 6 ;



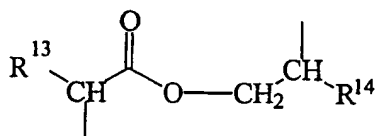
(VI)

dans laquelle R^9 a la même signification que le radical R^8 de la formule (V)
 5 et v est ≥ 2 et ≤ 6 ;



(VII)

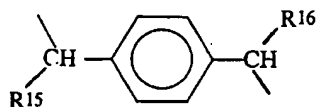
dans laquelle R^{10} , R^{11} et R^{12} , identiques ou différents, représentent un
 radical phényle, éventuellement substitué par un atome d'halogène tel
 10 que Cl, Br, ou bien par un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un
 nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 10, ; W représente un atome
 d'oxygène, de soufre, de sélénium, w est égal à zéro ou 1 ;



(VIII)

15

dans laquelle R^{13} a la même signification que R^1 de la formule (II), R^{14} a la
 même signification que R^3 ou R^4 de la formule (III) ;



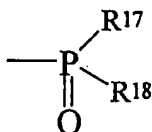
(IX)

20 dans laquelle R^{15} et R^{16} identiques ou différents représentent un atome
 d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié ayant un nombre

6

d'atomes de carbone allant de 1 à 10, un radical aryle, éventuellement substitué par un atome d'halogène ou un hétéro atome,

- R_L présente une masse molaire supérieure à 15 ; le radical R_L , monovalent est dit en position β par rapport à l'atome d'azote, les 5 valences restantes de l'atome de carbone et de l'atome d'azote dans la formule (1) peuvent être liées à des radicaux divers tels qu'un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné comme un radical alkyle, aryle ou aralkyle, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, l'atome de carbone et l'atome d'azote dans la formule (1) peuvent être également reliés entre eux par l'intermédiaire d'un radical bivalent, de façon à former un cycle ; de préférence cependant, les valences restantes de l'atome de carbone et de l'atome d'azote de la formule (I) sont liées à des radicaux monovalents ; de préférence, le radical R_L présente une masse molaire supérieure à 30, le radical R_L peut par exemple avoir une masse molaire 15 comprise entre 40 et 450, à titre d'exemple, le radical R_L peut être un radical comprenant un groupement phosphoryle, ledit radical R_L pouvant être représenté par la formule :



(X)

20

- dans laquelle R^{17} et R^{18} , pouvant être identiques ou différents, peuvent être choisis parmi les radicaux alkyle, cycloalkyle, alkoxy, aryloxy, aryle, aralkyloxy, perfluoroalkyle, aralkyle et peuvent comprendre de 1 à 20 atomes de carbone ; R^{17} et/ou R^{18} peuvent également être un atome 25 d'halogène comme un atome de chlore ou de brome ou de fluor ou d'iode ; le radical R_L peut également comprendre au moins un cycle aromatique tel que le radical phényle ou le radical naphthyle, ce dernier pouvant être substitué, par exemple par un radical alkyle comprenant de 1 à 10 atomes de carbone.

Selon la présente invention, les radicaux monovalents liés à l'atome de carbone porteur du radical R_L , identiques ou différents, peuvent être un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié ayant un nombre d'atome de carbone allant de 1 à 12, un radical
5 phényle, un radical aralkyle comprenant par exemple de 1 à 10 atomes de carbone. A titre d'illustration de tels radicaux monovalents, on citera les radicaux éthyle, butyle, tertibutyle, isopropyle.

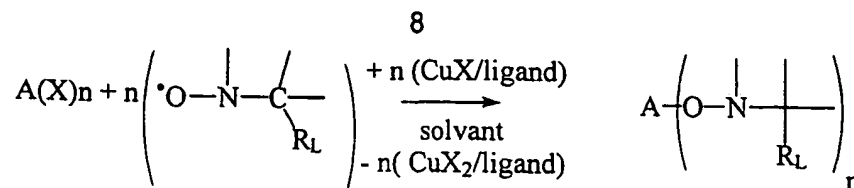
Selon la présente invention, on préfère tout particulièrement les alcoxyamines de formule (I) dans lesquelles $n=2$ et dans lesquelles au
10 moins une des valences restantes de l'atome de carbone portant R_L est liée à un atome d'hydrogène.

Les deux valences restantes de l'atome de carbone peuvent également être liées à un radical divalent de façon à former un cycle incluant l'atome de carbone portant le radical R_L , ledit cycle pouvant avoir
15 un nombre de carbone allant de 3 à 10 et pouvant contenir un hétéroatome tel que N,O,S.

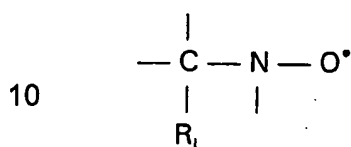
La valence restante à l'atome d'azote peut être également liée à un groupement $-C(CH_3)_2Z$ avec $Z = -COOalkyle, -COOH, -CH_3, -CN, -CH_2OH, -CH_2OSi(CH_3)_3$.

20 Les polyalcoxyamines de formule (I) peuvent être préparées selon des méthodes connues dans la littérature. La méthode la plus courante implique le couplage d'un radical carboné avec un radical nitroxyde. Le couplage peut être réalisé à partir d'un dérivé halogéné $A(X)_n$ en présence d'un système organométallique comme $CuX/ligand$ ($X = Cl$ ou Br) selon
25 une réaction de type ATRA (Atom Transfer Radical Addition) tel que décrit par D. Greszta et coll. dans Macromolecules 1996, 29, 7661-7670.

Cette méthode consiste à transférer un atome ou un groupe d'atomes sur une autre molécule en présence d'un système
30 organométallique $CuX/ligand$ en milieu solvant selon le schéma :



Un mode opératoire généralement utilisé consiste à mettre en solution le système organométallique tel que CuBr/ligand dans un solvant
 5 organique de préférence aromatique tel que le benzène ou le toluène, puis à introduire dans la solution le composé $A(X)_n$ et le nitroxyde β -substitué

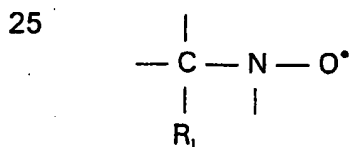


A titre d'exemple de ligands utilisés, on citera la bipyridine, la 4-4'-di(5nonyl)2,2'-bipyridine, la tris(2-pyridylméthyl)amine (TPA).

15 Le mélange réactionnel est agité ensuite à une température comprise entre 20°C et 90°C pendant une durée qui peut atteindre 48 heures, voire plus.

Ensuite, le précipité est filtré, rincé avec un solvant tel que l'éther puis le filtrat est lavé avec une solution aqueuse à 5 % en poids de
 20 $CuSO_4$ puis enfin avec de l'eau. On sèche sur sulfate de magnésium, puis les solvants sont évaporés sous pression réduite.

Selon un autre mode opératoire particulièrement avantageux, on mélange sous agitation dans un solvant organique, un sel métallique MX tel que CuX, un ligand, le composé $A(X)_n$ et le nitroxyde β -substitué :



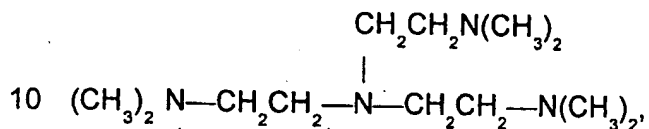
30 selon un rapport molaire nitroxyde β -substitué / $A(X)_n$ allant de n à 2n, on maintient le milieu réactionnel sous agitation à une température comprise entre 20°C et 90°C jusqu'à disparition du nitroxyde β -

substitué, on récupère la phase organique qui est lavée avec de l'eau puis on isole la polyalcoxyamine (I) par évaporation du solvant organique sous pression réduite.

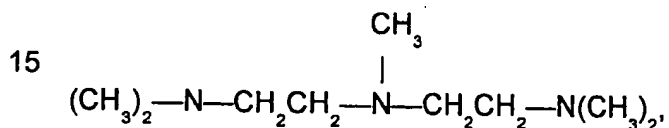
A titre d'exemple de ligands utilisables selon ce mode opératoire,

5 on citera :

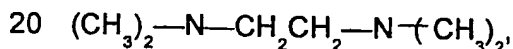
- la tris[2-(diméthylamino)éthyl]amine :



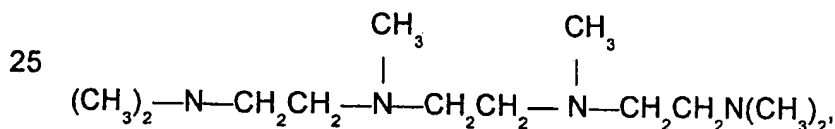
- la N, N, N', N', N'' — pentaméthyl-diéthylène-triamine (PMDETA) :



- la N,N,N',N'-tétraméthyl-éthylène-diamine :



- la 1, 1, 4, 7, 10, 10-hexaméthyl-triéthylène-tétramine (HMTETA) :



les polyamines cycliques telles que :

- le 1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane,
- 30 - le 1,5,9-triméthyl-1,5,9-triazacyclododécane,
- le 1,4,8,11-tétraméthyl-1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane.

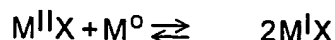
On utilisera de préférence la PMDETA.

Le degré d'oxydation de l'espèce active du métal M du sel métallique est égal à 1 (M^I).

10

Cette espèce active peut être ajoutée telle quelle au milieu réactionnel de préférence sous forme d'un halogénure métallique tel que CuBr.

L'espèce active peut être également être générée in situ selon la
5 réaction REDOX :



à partir d'un sel métallique $M^{II}X$ tel que $CuBr_2$ dans lequel le métal M est
10 au degré d'oxydation 2 (M^{II}) et du même métal au degré d'oxydation zéro (M^0).

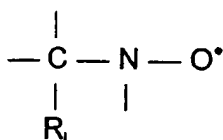
On peut également introduire dans le milieu réactionnel un sel métallique MX dans lequel le métal M est au degré d'oxydation 1 (M^I) et le même métal M au degré d'oxydation zéro (M^0).

15 Selon ce mode opératoire, le ligand est utilisé selon un rapport molaire ligand / M^I allant de 1 à 5 et, de préférence, allant de 1 à 2.

Le rapport molaire nitroxyde β -substitué/ $A(X)_n$ va de n à 1,4n et, de préférence est voisin de 1.

A titre d'illustration de nitroxydes β -substitués

20



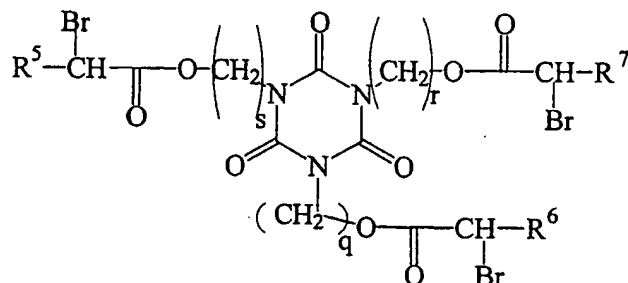
25 utilisables selon la présente invention, on citera :

- le N-tertiobutyl-1-phényl-2-méthylpropyl nitroxyde,
- le N-(2-hydroxyméthylpropyl)-1-phényl-2-méthylpropylnitroxyde),
- le N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl-propylnitroxyde,
- le N-tertiobutyl-1-dibenzylphosphono-2,2-diméthyl-propylnitroxyde,
- 30 - le N-tertiobutyl-1-di(2,2,2-trifluoroéthyl)phosphono-2,2-diméthylpropyl-nitroxyde,
- le N-tertiobutyl[(1-diéthylphosphono)-2-méthylpropyl]nitroxyde,
- le N-(1-méthyléthyl)-1-cyclohexyl-1-(diéthyl-phosphono)nitroxyde,

- le N-(1-phénylbenzyl)-[(1-diéthylphosphono)-1-méthyléthyl]nitroxyde,
- le N-phényl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropylnitroxyde,
- le N-phényl-1-diéthylphosphono-1-méthyléthylnitroxyde,
- le N-(1-phényl2-méthylpropyl)-1-diéthylphosphonométhyléthylnitroxyde.

5 La plupart des composés intermédiaires $A(X)_n$ dans lesquels X représente un atome de chlore ou un atome de brome et qui sont susceptibles de générer des radicaux libres sont des produits qui sont, soit disponibles dans le commerce, soit obtenus selon des méthodes décrites dans la littérature.

10 Les composés tels que ceux représentés par la formule (IVi) :

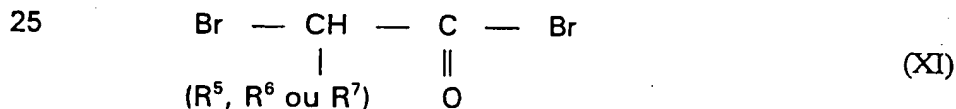


(IVi)

sont des composés nouveaux et, comme tels, font partie de la présente invention.

Dans cette formule, R^5 , R^6 et R^7 , identiques ou différents, représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 10, un radical phényle, un radical benzyle, un radical cycloalkyle ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 3 à 12, q, r et s sont des nombres entiers allant de 1 à 5.

Les composés de formule (IVi) selon la présente invention ont été préparés selon une méthode qui consiste à introduire un bromure d'acide de formule (XI) :



sur un acide 1,3,5-tris(α -hydroxyalkyl)cyanurique selon un rapport molaire bromure d'acide/dérivé de l'acide cyanurique sensiblement égal à 3, à chauffer le milieu réactionnel à une température comprise entre 50°C et 100°C que l'on maintient environ pendant 12 heures. Après refroidissement à température ambiante, le milieu réactionnel est repris par un solvant halogéné tel que CH_2Cl_2 et on lave à l'eau jusqu'à neutralité.

On sèche sur MgSO_4 et on élimine le solvant sous pression réduite.

Les composés obtenus sont identifiés par spectrométrie de masse et par RMN du ^1H et du ^{13}C .

Les polyalcoxyamines de formule (I) selon la présente invention peuvent être utilisées pour la polymérisation et la copolymérisation de tout monomère présentant une double liaison carbone-carbone susceptible de polymériser par voie radicalaire. La polymérisation ou la copolymérisation est réalisée dans les conditions habituelles connues de l'homme du métier compte tenu du ou des monomères considérés. Ainsi, la polymérisation ou la copolymérisation peut être réalisée en masse, en solution, en émulsion, en suspension, à des températures allant de 50°C à 250°C et, de préférence, allant de 70°C à 150°C. A titre d'exemple non limitatif de monomères utilisables selon la présente invention, on citera les monomères vinylaromatiques tels que le styrène, les styrènes substitués, les diènes, les monomères acryliques tels que les acrylates et méthacrylates d'alkyle ou d'aryle, éventuellement fluorés comme l'acrylate de méthyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de méthyle, les acrylamides tels que le N,N-diméthylacrylamide. Le monomère peut également être le chlorure de vinyle, le difluorure de vinylidène ou l'acrylonitrile.

Eventuellement, on peut ajouter au milieu de polymérisation un nitroxyde – correspondant éventuellement à la polyalcoxyamine (I)

utilisée – dans un rapport molaire nitroxyde/polyalcoxyamine (I) allant de 0,01n % à 20n % et de préférence allant de n % à 10n %.

Les polyalcoxyamines (I) selon la présente invention peuvent également être utilisés pour la synthèse de copolymères bloc dits
 5 séquencés selon un protocole opératoire qui consiste à effectuer dans une première étape la polymérisation en masse, en solution, en suspension ou en émulsion d'un monomère M1 ou d'un mélange de monomères présentant une double liaison carbone-carbone susceptible de polymériser par voie radicalaire en présence d'une polyalcoxyamine (I) à
 10 une température allant de 50°C à 250°C et, de préférence, allant de 70°C à 150°C, puis, dans une seconde étape à laisser la température redescendre, et à évaporer éventuellement le ou les monomère(s) résiduel(s) puis dans une troisième étape à introduire dans le milieu réactionnel précédemment obtenu, le monomère M2 ou un nouveau
 15 mélange de monomères puis à reprendre la polymérisation par simple élévation de la température.

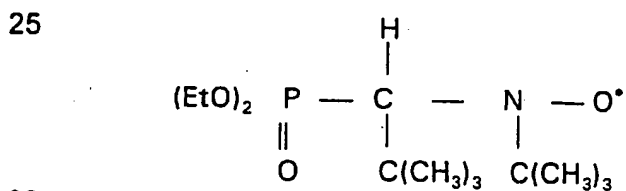
A titre d'exemple, on peut préparer de cette façon des copolymères bloc dits séquencés tels que polystyrène – polyacrylate de butyle – polystyrène (PS-ABU-PS).

20 Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

REMARQUES GENERALES :

Les composés obtenus dans les exemples de synthèse sont identifiés par microanalyse CHN et par RMN du ^1H , du ^{13}C et du ^{31}P .

Le nitroxy β -substitué utilisé a pour formule :



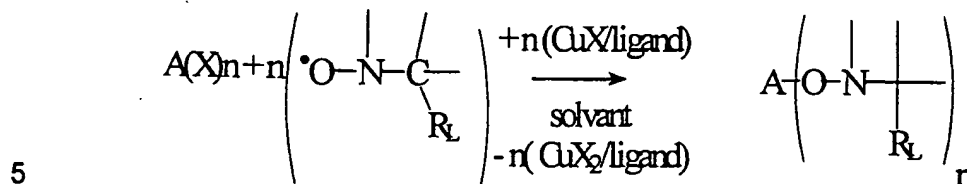
et sera désignée par DEPN.

Il a été obtenu par oxydation du 2,2-diméthyl-1-(1,1-diméthyléthylamino)propylphosphonate de diéthyle au moyen de l'acide

14

métachloroperbenzoïque selon un protocole décrit dans la demande internationale WO 96/24620.

La réaction générale utilisée dans les exemples 1 à 9 est la suivante :



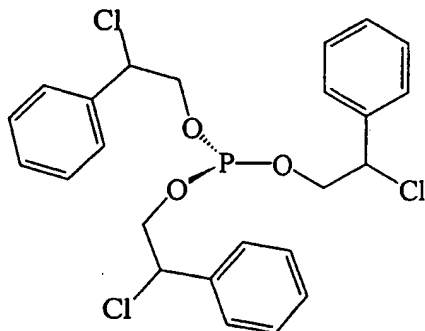
Les ligands polyazotés utilisés sont :

- la N,N,N',N',N''-pentaméthyl-diéthylène-triamine désignée ci-après par PMDETA,

- la tris(2-pyridylméthyl)amine désignée ci-après par TPA,

10 - la bipyridine désignée ci-après par BIPY.

A-(X)_n désigne un coeur polyfonctionnel comportant n fonctions halogénées. Nous avons utilisé des esters polybromés ou polychlorés sauf dans l'exemple 7 où l'on a utilisé le phosphite chloré suivant :

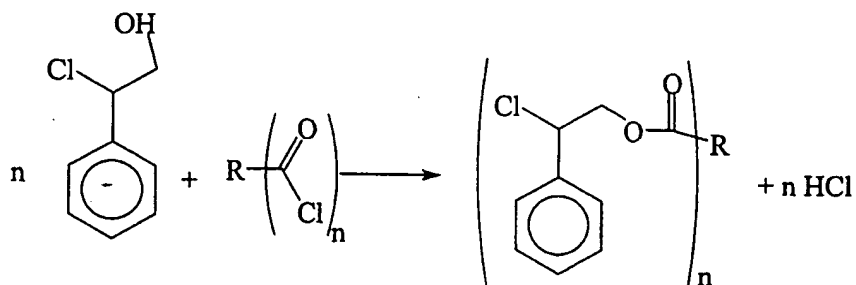


15

et dans l'exemple 8 où l'on a utilisé le paradi(bromo1-éthyl)benzène obtenu selon une méthode classique par réaction du diéthylbenzène avec deux équivalents de N-bromosuccinimide.

Pour obtenir des esters chlorés des exemples 3, 4 et 9, nous avons
20 utilisé la réaction classique suivante :

15



en reproduisant directement des modes opératoires connus de l'homme du métier.

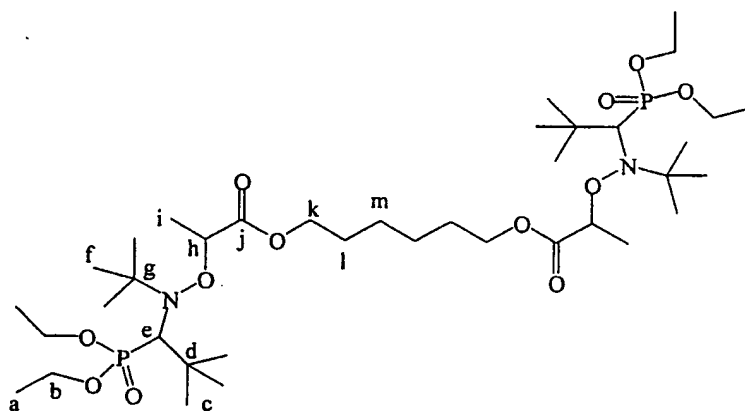
- 5 Les esters bromés des exemples 1 et 2 sont obtenus conformément à l'exemple 251 de la demande internationale WO 98/40415.

Le triestertribromé utilisé dans l'exemple 5 est obtenu par réaction de l'acide 1,3,5-tris(2-hydroxyéthyl)cyanurique avec le bromure de 2-
10 bromopropionyle et est décrit dans l'exemple 5.

Les alcoxyamines A1, A2 sont celles présentant des enchaînements de type acrylate-DEPN. Celles désignées par un nom de type S1, S2, S3, S4 présentent des enchaînements de type phényléthyl-DEPN.

15 EXEMPLE 1

SYNTHÈSE DE LA DIALCOXYAMINE A1:



A1

La réaction est conduite en tube de Schlenk sous atmosphère
20 d'argon. Le 1,6-hexanediol di(2-bromopropionate) de formule :

16



et le DEPN sont préalablement dégazés. Le toluène est distillé sous argon sur sodium-benzophénone.

- 5 Dans le tube de Schlenk de 100 ml, on introduit 1,02 g de CuBr, 2,23 g de BIPY et 0,45 g de poudre de cuivre. On purge par des séquences vide-argon, puis on ajoute 1,39 g de 1,6-hexanedioldi(2-bromopropionate) et 3 g de DEPN 70% dissous dans 30 ml de toluène. Sous agitation, on laisse réagir pendant 3,5 jours à température ambiante.
- 10 La réaction est suivie par CCM (éluant éther/heptane 4/1). En fin de réaction, le mélange réactionnel est filtré sur célite. Le filtrat est lavé avec une solution aqueuse à 5% de sulfate de cuivre, puis à l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium, puis le solvant est évaporé (masse brute = 2,93 g).
- 15 Le produit est purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant un éluant éther/heptane 4/1, puis éther/méthanol 1/1. Sur 0,96 g engagé, on récupère 0,73 g d'huile incolore.

Le rendement global en produit isolé est de 75%.

- Analyse élémentaire : ($C_{38}H_{78}N_2O_{12}P_2$) : calculé : C 55,9 % ; H 9,6 % ; N 3,4 % ; trouvé : C 55,41 % ; H 9,54 % ; N 3,58 %.
- 20

- RMN 1H , ^{13}C et ^{31}P : le produit présente quatre atomes de carbone asymétriques et un centre de symétrie. Les signaux RMN sont complexes et font apparaître deux familles d'isomères distincts dans des proportions relatives 50/50. Les déplacements chimiques 1H , ^{13}C et ^{31}P (solvant = $CDCl_3$) sont donnés dans le tableau 1. Les différents atomes
- 25 sont repérés par un indice indiqué sur la formule A1 développée ci-dessus. Lorsque les signaux sont distincts, les deux familles d'isomères sont séparés par un " ; ".

POSITION	RMN ^1H	RMN ^{13}C	RMN ^{31}P
a	1,3 (large, 12H)	16,5 ; 16,9	
b	3,7-4,4 (large, 8H)	64,9-59,7 ; 65,0-59,9	
c	- 1,11-1,12 (18H)	30,2; 29,78	
d		36,0 ; 35,67	
e	3,39 ; 3,31 ($J^2_{\text{PH}} = 32 \text{ Hz}$)	68,8 ; 70,1 (d, $J^2_{\text{PC}} = 140 \text{ Hz}$)	
f	1,17-1,2 (large, 18H)	28,3	
g		62,0 ; 62,2	
h	4,59 (m, $J^3_{\text{HH}} = 3 \text{ Hz}$, 2H)	83,3 ; 77,6	
i	1,49 ; 1,50 (d, $J^3_{\text{HH}} = 3 \text{ Hz}$, 6H)	19,7 ; 18,3	
j		172,5 ; 174,9	
k	3,7-4,7 (large, 4H)	62,7 ; 62,6	
l	1,67 (4H)	26,0	
m	1,41 (4H)	28,8	
Atome de P	-	-	21,59-21,61, 21,14-21,16

TABLEAU 1

EXEMPLE 2

- 5 ACCES A LA DIALCOXYAMINE A1 AVEC COMME LIGAND AMINE LA PMDETA A LA PLACE DE LA BIPY.

Le mode opératoire est le même que dans l'exemple 1. Les ratios de réactifs utilisés sont : DEPN/diester-dibromé = 2, CuBr/diester-dibromé = 2, PMDETA/CuBr = 2, Cu(0)/CuBr = 1.

- 10 Le ligand PMDETA permet de réduire le temps de réaction à 3 h.

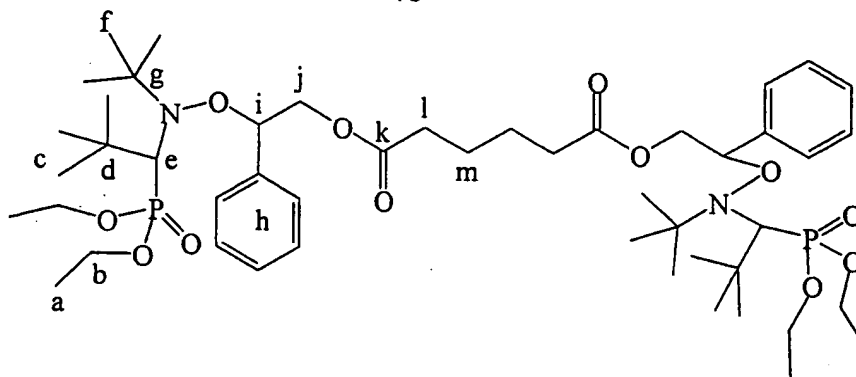
La purification s'effectue par lavages à l'eau du mélange réactionnel après filtration (jusqu'à obtention d'une phase aqueuse incolore). Le produit se présente sous la forme d'une huile incolore.

Le rendement en poids est quantitatif.

- 15 **EXEMPLE 3**

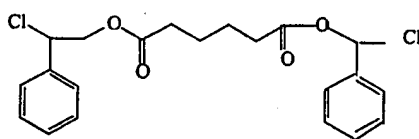
SYNTHESE DE LA DIALCOXYAMINE S1 :

18



S1

La réaction est conduite en tube de Schlenk sous atmosphère d'argon. L'adipate de bis β -chlorophénétyle de formule :



5

et le DEPN sont préalablement dégazés. Le toluène est distillé sous argon sur sodium-benzophénone.

Dans le tube de Schlenk de 100 ml, on introduit 3,25 g de CuBr,
 10 7,8 g de PMDETA et 1,29 g de poudre de cuivre. On purge par des séquences vide-argon, puis on ajoute 5 g d'adipate de bis β -chlorophénétyle (11,4 mmol) et 7,5 g de DEPN 90% dissous dans 50 ml de toluène. On laisse réagir pendant 12 h à température ambiante. La réaction est suivie par CCM (éluant éther/heptane 4/1). En fin de réaction,
 15 le mélange réactionnel est filtré sur célite. Le filtrat est lavé avec de l'eau. Le solvant est évaporé et on récupère la dialcoxyamine S1 attendue sous la forme d'une huile incolore (mélange de diastéréoisomères). Rendement quantitatif.

20 Analyse élémentaire : $C_{48}H_{82}N_2O_{12}P_2$: calculé : C 61,3 % ; H 8,8 % ; N 3,0 % ; trouvé : C 61,41 % ; H 8,62 % ; N 2,95 %.

RMN 1H , ^{13}C , ^{31}P : les spectres montrent qu'en RMN il existe deux familles d'isomères distincts dans une proportion relative 63/37. Le

tableau 2 résume les déplacements chimiques des atomes d'hydrogène de carbone et de phosphore indicés comme sur la formule développée S1. Les déplacements correspondant à la famille d'isomère la plus importante sont soulignés quand ils se distinguent des autres.

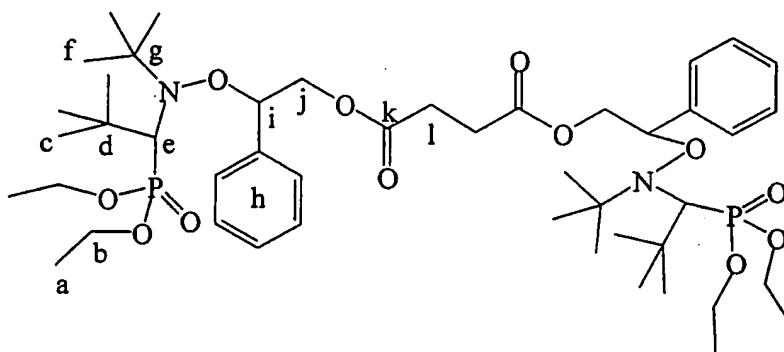
5

POSITION	RMN ¹ H	RMN ¹³ C	RMN ³¹ P
a	1,2 (Large)	<u>16,1-16,3</u> ; 16,2-16,7	
b	3,7 à 4,5 (m, 8H)	<u>58,8-59,1</u> ; 61,5	
c	1,2 (Large)	<u>30,7</u> ; 30,0	
d	/	<u>35,3</u> ; 35,7	
e	<u>3,35</u> ; 3,40(2H ; J _{2HP} = 25Hz)	<u>69,7</u> ; 69,3 (J ¹ CP = 139Hz)	
f	1,2 (Large)	27,9	
g	/	67,8	
h	7,2 (10H, H arom.)	128,6-138,9	
i	<u>5,29</u> ; 5,03	<u>79,7</u> ; 86,7	
j	4,45-4,90	<u>64,6</u> ; 65,8	
k	/	171,2	
l	1,85-2,25	<u>33,5</u> ; 33,6	
m	1,85-2,25	<u>23,9</u> ; 23,8	
Atome de P	/	/	<u>24,2</u> ; 25,3

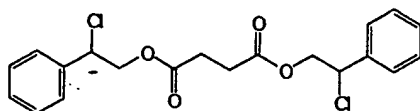
TABLEAU 2

EXEMPLE 4**SYNTHÈSE DE LA DIALCOXYAMINE S2:**

10

**S2**

La réaction est conduite en tube de Schlenk sous atmosphère d'argon. Le succinate de bis β -chlorophénylène de formule :



- 5 et le DEPN sont préalablement dégazés. Le toluène est distillé sous argon sur sodium-benzophénone.

Dans le tube de Schlenk de 100 ml, on introduit 3,25 g de CuBr, 7,8 g de PMDETA et 1,29 g de poudre de cuivre. On purge par des séquences vide-argon, puis on ajoute 4,66 g de succinate de bis β -chlorophénylène (11,4 mmol) et 7,5 g de DEPN 90% dissous dans 50 ml de toluène. Sous agitation, on laisse réagir pendant 12 h à température ambiante. La réaction est suivie par CCM (éluant éther/heptane 4/1). En fin de réaction, le mélange réactionnel est filtré sur célite. Le filtrat est lavé avec de l'eau. Le solvant est évaporé et on récupère le produit
10 attendu sous la forme d'une huile incolore (mélange de diastéréoisomères). Rendement quantitatif.

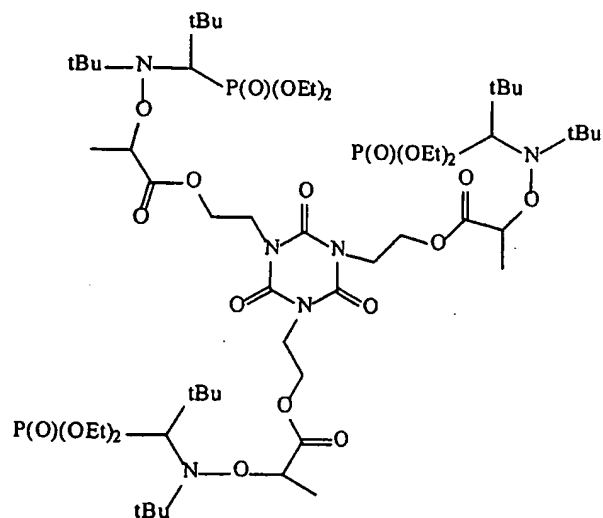
Analyse élémentaire : $C_{46}H_{78}N_2O_{12}P_2$: calculé : C 60,5%; H 8,6%; N 3,1% trouvé : C 60,45%; H 8,58%; N 3,2%

RMN :

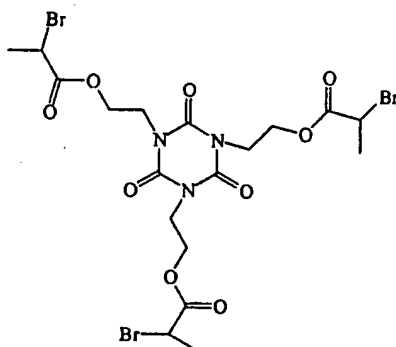
- 20 Les spectres montrent qu'en RMN il existe deux familles d'isomères distincts dans une proportion relative 60/40. Le tableau 3 résume les déplacements chimiques des atomes d'hydrogène de carbone et de phosphore indicés comme sur la formule développée. Les déplacements correspondant à la famille d'isomères la plus importante
25 sont soulignés quand ils se distinguent des autres.

POSITION	RMN ¹ H	RMN ¹³ C	RMN ³¹ P
a	1,2 (Large)	<u>16,1-16,3</u> ; 16,2-16,7	
b	3,7 à 4,4 (m, 8H)	<u>58,8-61,6</u> ; 59,1-61,5	
c	1,2 (Large)	<u>30,7</u> ; 30,0	
d	/	<u>35,2</u> ; 35,6	
e	<u>3,34</u> ; 3,41(2H ; J2HP = 25Hz)	<u>69,6</u> ; 69,3 (J1CP = 140Hz)	
f	1,21 (Large)	<u>27,8</u> ; 28,5	
g	/	<u>61,8</u> ; 61,6	
h	7,2-7,3 (10H, H arom.)	128,5-140,4	
i	<u>5,28</u> ; 5,07 (2H)	<u>79,7</u> ; 86,7	
j	<u>4,77-4,49</u> ; 4,4-4,90 (4H)	<u>64,9</u> ; 66,3	
k	/	171,4	
l	2,10-2,35 (4H)	<u>28,9</u> ; 28,8	
atome de P	/	/	<u>24,2</u> ; 25,3

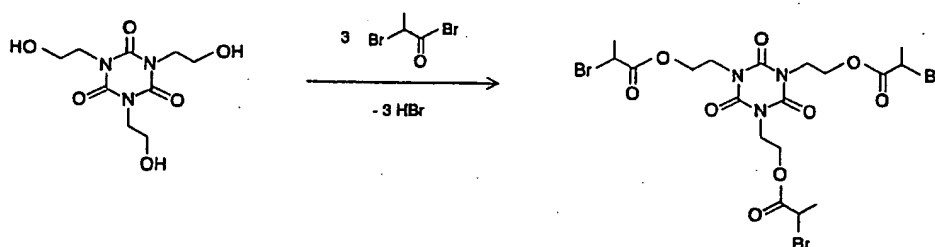
TABLEAU 3

EXEMPLE 5**5 SYNTHÈSE DE LA TRIALCOXYAMINE A2:****A2**

➤ Le triester-tribromé de départ a pour formule



a) Synthèse du triester :



5

Dans un réacteur en verre de 250 ml, on charge 15 g d'acide 1,3,5-tris(2-hydroxyethyl)cyanurique (57 mmol). On coule goutte à goutte 37,1 g de bromure de 2-bromopropionyle (172 mmol), puis on chauffe à 80°C. On laisse réagir une nuit, puis on reprend le mélange réactionnel au dichlorométhane et on lave à l'eau jusqu'à neutralité. On sèche sur sulfate de magnésium et on évapore. On obtient ainsi 35,6 g d'un miel pratiquement incolore (rendement poids=93%). Le produit a été caractérisé par RMN du ^1H et du ^{13}C .

b) synthèse de la trialcoxyamine :

La réaction est conduite en tube de Schlenk sous atmosphère d'argon. Le DEPN est préalablement dégazé. Le toluène est distillé sous argon sur sodium-benzophénone.

Dans le tube de Schlenk de 100 ml, on introduit 1,03 g de CuBr , 2,09 g de TPA et 0,45 g de poudre de cuivre. On purge par des séquences vide-argon, puis on ajoute 1,6 g de triester-tribromé synthétisé en a) et 3,02 g de DEPN 70% dissous dans 10 ml de toluène. Sous agitation, on laisse réagir pendant 1 h à température ambiante. Le

20

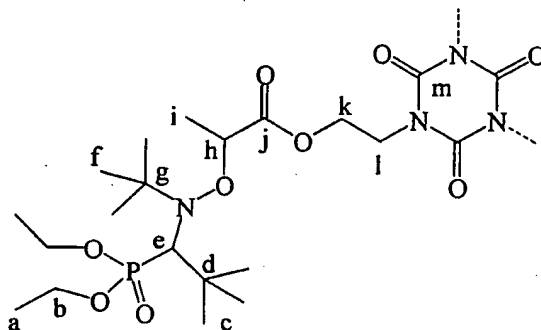
23

mélange réactionnel est filtré sur célite, puis le solvant est évaporé. On obtient 3,11 g de produit brut (aspect miel incolore).

Le produit est purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant un éluant éther/éthanol à 1% d'éthanol. Sur 1 g engagé, on
5 récupère 0,86 g de miel incolore.

Le rendement global en produit isolé est de 82%.

Le produit a été caractérisé par spectrométrie de masse et par RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P . Les spectres RMN montrent qu'il existe deux familles distinctes d'isomères dans une proportion relative 50/50. Les
10 déplacements chimiques ^1H et ^{31}P (solvant = CDCl_3) sont donnés dans le tableau 4. Les différents atomes sont repérés par un indice sur la formule développée ci-après. Lorsque les signaux sont distincts, les deux familles d'isomères sont séparés par un " ; "



15

POSITION	RMN ^1H	RMN ^{31}P
a	1,25 (large, 18H)	
b	3,8-4,4 (large, 12H)	
c	1,09 ; 1,12 (27H)	
d		
e	3,27 ; 3,33 ($J^2_{\text{PH}} = 25 \text{ Hz}$, 3H)	
f	1,17 (27H)	
g		
h	4,58 (m, $J^3_{\text{HH}} = 3 \text{ Hz}$, 3H)	
i	1,49 (m, 9H)	
j		
k	3,8-4,4 (large, 6H)	
l	3,8-4,4 (large, 6H)	
Atome de P	-	24,3-24,35-24,4 ; 24,95-25,0-25,05

TABLEAU 4

EXEMPLE 6**5 UTILISATION DE LA PMDETA POUR LA SYNTHÈSE DE LA TRIALCOXYAMINE A2 :**

Les conditions utilisées sont : DEPN/triester-tribromé = 3, CuBr/triester-tribromé = 3, PMDETA / CuBr = 2, Cu(0)/CuBr = 1, solvant = toluène, T = 20°C, t = 7 h.

Le produit est purifié par des lavages à l'eau (5x500 ml)

- 10 Le bilan matière est donné dans le tableau 5. Les pourcentages de trialcoxyamine et de mono- et di-alcoxyamines ont été déterminés par RMN ^1H et ^{31}P . La teneur en DEPN résiduel a été déterminée par HPLC. La teneur en solvant résiduel a été déterminée par RMN ^1H

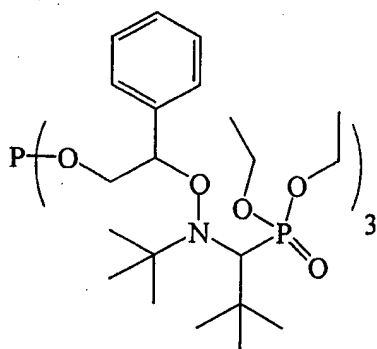
REACTIFS		
triestre-tribromé 95 %	55,0 g	0,079 mol
DEPN 90%	77,2 g	0,236 mol
CuBr	33,9 g	0,236 mol
PMDETA	81,9 g	0,472 mol
Cu(0)	15,0 g	0,236 mol
Toluène	800 ml	
Produit brut	95,9 g	
Rendement poids	93%	
Composition poids	(%)	
Trialkoxyamine A2	94	
di- + mono-alkoxyamine	3	
Solvant résiduel	3	
DEPN résiduel	<0,1	(conversion≈99,9%)

TABLEAU 5

EXAMPLE 7

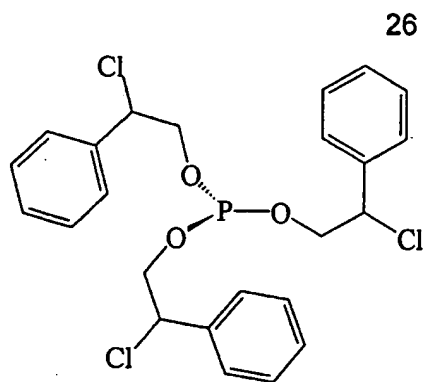
5

SYNTHESE DE LA TRIALCOXYAMINE S3:



S3

La réaction est conduite en tube de Schlenk sous atmosphère d'argon. Le phosphite-trichloré de formule :



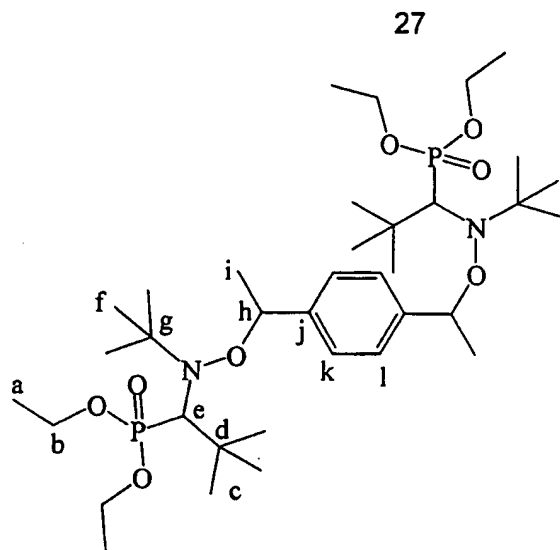
préparé à partir de PCl_3 et de l'oxyde de styrène selon un protocole décrit dans le brevet US 2,876,246 et le DEPN sont préalablement dégazés. Le
 5 toluène est distillé sous argon sur sodium-benzophénone.

Dans le tube de Schlenk de 100 ml, on introduit 3,4 g de CuBr , 8,2 g de PMDETA et 1,5 g de poudre de cuivre. On purge par des séquences vide-argon, puis on ajoute 3,9 g du phosphite (7,9 mmol) et 7,7 g de DEPN 90% dissous dans 50 ml de toluène. Sous agitation, on
 10 laisse réagir pendant 12 h à température ambiante. La réaction est suivie par CCM (éluant éther/heptane 4/1). En fin de réaction, le mélange réactionnel est filtré sur célite. Le filtrat est lavé avec de l'eau. Le solvant est évaporé et on récupère le produit attendu sous la forme d'une huile légèrement jaune (mélange de diastéréoisomères). Rendement : 3,1 g soit
 15 31 %.

Analyse élémentaire : $\text{C}_{63}\text{H}_{111}\text{N}_3\text{O}_{15}\text{P}_4$: calculé : C 59,4%; H 8,8%; N 3,3% trouvé : C 59,01%; H 8,59%; N 3,21%.

EXEMPLE 8

SYNTHESE DE LA DIALCOXYAMINE S4

**S4**

La réaction est conduite en tube de Schlenk sous atmosphère d'argon. Le *para* di(bromo 1-éthyl)benzène et le DEPN sont préalablement dégazés. Le toluène est distillé sous argon sur sodium-benzophénone.

- 5 Dans le tube de Schlenk de 100 ml, on introduit 1,02 g de CuBr, 3 ml PMDETA (soit 4 éq.) et 0,5 g de poudre de cuivre. On purge par des séquences vide-argon, puis on ajoute 1,03 g de *para* di(bromo 1-éthyl)benzène (3,53 mmol) et 1,77 g de DEPN 88, % dissous dans 20 ml de benzène. Sous agitation, on laisse réagir pendant 6 h à température
- 10 ambiante. La réaction est suivie par CCM (éluant éther/heptane 4/1). En fin de réaction, le mélange réactionnel est filtré sur célite après addition d'éther. Le filtrat est lavé avec de l'eau. Le solvant est évaporé et on récupère une huile que l'on purifie par chromatographie sur colonne de silice (Eluant : pentane/acétate d'éthyl, 6/4). La colonne ne permet pas de
- 15 séparer les différents diastéréoisomères que l'on détecte par RMN du phosphore et spectrométrie de masse. Rendement : 1,9 g soit 78 %.

Analyse élémentaire : $C_{36}H_{70}N_2O_8P_2$; calculé : C 59,98 %; H 9,79 %; N 3,88 % trouvé : C 59,96 %; H 9,87 %; N 3,94 %

- De manière classique la RMN du ^{31}P montre deux familles de pics
- 20 correspondant à deux types de diastéréoisomères.

RMN ^{31}P : première famille δ = : 23,05-23,09-23,21 ; deuxième famille : 24,36-24,4

28

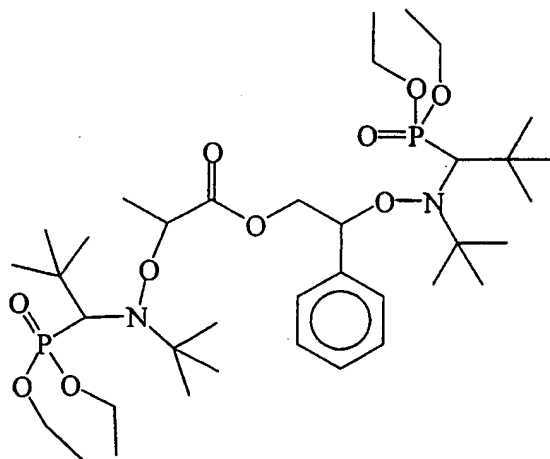
Au bout d'une nuit à 0°C l'un des diastéréoisomères cristallise et peut être récupéré sous la forme de cristaux blancs : P.F. 148°C

L'analyse complète RMN de ce diastéréoisomère a pu être menée, il s'agit du diastéréoisomère ayant un déplacement chimique en RMN du phosphore valant 23,2 ppm. Les déplacements chimiques ^1H et ^{13}C sont donnés dans le tableau 6.

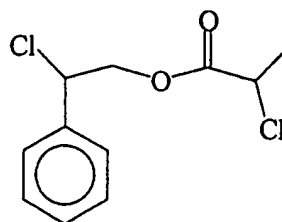
POSITION	RMN ^1H	RMN ^{13}C
a	0,89 (t, $J_{2\text{HH}} = 7,08\text{Hz}$, 12 H)	16,4
b	3,2-3,5 ; 3,75-4,10 (large, 8H)	58,9 et 61,7 (d, $J_{\text{PC}} = 7,9$ et $6,1$ Hz)
c	1,2-1,3 (large; 36H avec f)	28,3
d		35,4 (d, $J_{\text{PC}} = 4,9$ Hz)
e	3.39 ($J_{2\text{PH}} = 26$ Hz, 2H)	70,1 (d, $J_{\text{PC}} = 139$ Hz)
f	voir c	30,7 (d, $J_{\text{PC}} = 5,9$ Hz)
g		61,3
h	5,22 (q, $J_{3\text{HH}} = 6,5$ Hz 2H)	78,2
i	1,51 (d, $J_{3\text{HH}} = 6,5$ Hz 6H)	21,3
j		142,5
k et l	7,44 (s, 4H avec l)	127,4

TABLEAU 6

10

EXEMPLE 9**SYNTHÈSE DE LA DIALCOXYAMINE AS1****AS1**

La réaction est conduite en tube de Schlenk sous atmosphère



d'argon. L'ester dichloré suivant :

et le DEPN sont préalablement dégazés. Le toluène est distillé sous argon sur sodium-benzophénone.

- 5 Dans le tube de Schlenk de 100 ml, on introduit 2,86 g de CuBr, 6,9 g de PMDETA et 1,2 g de poudre de cuivre. On purge par des séquences vide-argon, puis on ajoute 2,46 g de l'ester dichloré (10 mmol) et 6,44 g de DEPN 90 % dissous dans 40 ml de toluène. Sous agitation, on laisse réagir pendant 12 h à température ambiante. La
- 10 réaction est suivie par CCM (éluant éther/heptane 4/1). En fin de réaction, le mélange réactionnel est filtré sur célite. Le filtrat est lavé avec de l'eau. Le solvant est évaporé et on récupère le produit attendu sous la forme d'une huile légèrement jaune (mélange de diastéréoisomères). Rendement : 6,9 g soit 90 %.

15 Analyse

Analyse élémentaire : $C_{37}H_{70}N_2O_{10}P_2$: calculé : C 58.1 %; H 9.2 %; N 3.7 % trouvé : C 58,15 %; H 9,35 %; N 3,6 %.

EXEMPLES DE POLYMERISATION RADICALEIRE CONTROLEE,

A L'AIDE DES POLYALCOXYAMINES DE LA PRESENTE INVENTION :

- 20 Les polymérisations ont été effectuées dans les conditions suivantes :

Le styrène ou l'acrylate de butyle sont distillés et stockés sous atmosphère inerte à 5°C.

- 1° Dans un tube de Schlenk préalablement séché sous vide, on
- 25 introduit la polyalcoxyamine et un monomère ou un mélange de monomères. Le mélange est dégazé par bullage d'azote pendant 20 min puis est porté à la température de polymérisation. Les prélèvements sont effectués à l'aide d'une seringue purgée à l'azote.

Analyses :

Les masses moyenne en nombre (M_n) et les indices de polymolécularité (I_p) ont été mesurés par chromatographie d'exclusion stérique (CES). Les chromatogrammes ont été enregistrés par un appareil
5 Spectra Physics muni d'une pompe SP8810, d'un réfractomètre différentiel Shodex RE-61RI, de deux colonnes Plgel mixed D (éluant thf, 30°C). Les étalonnages ont été effectués avec des échantillons de polystyrène standards. Les polystyrènes obtenus sont directement analysés par rapport à ces références tandis que les polyacrylate de
10 butyle sont mesurés selon la méthode d'étalonnage universelle.

La conversion a été mesurée à la fois par les spectres CES et Résonance Magnétique Nucléaire 1H sur un spectromètre Bruker 200 MHz.

Les exemples suivants sont définies par les paramètres suivants :
15 masse de monomère, masse d'alcoxyamine, Masse molaire théorique visée ($M_n(th)$), température.

Les résultats de chaque expérience sont caractérisés par le temps de réaction, la conversion, le $M_n(ex)$ du polymère et l'indice de polydispersité I_p . Dans certains cas, les courbes indiquant la conversion
20 en fonction du temps et le M_n en fonction de la conversion sont reportées

A) POLYMERISATION EN MASSE DU STYRENE**EXEMPLE 1A****POLYMERISATION AVEC LE COMPOSE A1 :**

Données : masse de dialcoxyamine A1 : 1g ;

25 masse de styrène : 48 g

$M_n(Th) = 40000 \text{ g/mol}$; $T = 123^\circ C$

Les résultats sont reportés dans le tableau 7.

Temps (min)	$\ln(M^0/M)$	conversion (%)	Mn(Th) (g/mol)	Mn(ex) (g/mol)	MnTh/Mnex
30	0,4	33	13200	12000	1,1
60	0,6	45	18000	15000	1,2
90	0,82	56	22400	18500	1,21
120	1,12	67	26800	21500	1,25
150	1,43	76	30400	24500	1,24
180	1,6	80	32000	26000	1,23

TABLEAU 7

L'indice de polydispersité I_p en fin de polymérisation vaut : 1,3

- 5 La courbe Mn en fonction de la conversion – figure 1 - indique que la polymérisation avec la dialcoxyamine A1 est bien contrôlée. Dans cette figure 1 :

--O- - - -O- représente MnTh

-X- représente Mn(ex).

10

EXEMPLE 2 A

Polymérisation avec le composé A2 :

Données : masse de trialcoxyamine A2 : 1 g ;

masse de styrène : 45 g

15 Mn(Th) = 60000 g/mol ; T = 123°C

Les résultats sont reportés dans le tableau 8.

temps (min)	$\ln(M^0/M)$	conversion (%)	Mn Th (g/mol)	Mn(ex) (g/mol)	MnTh/Mnex
30	0,35	30	18000	20000	0,9
60	0,6	45	27000	30000	0,9
90	0,8	55	33000	32500	1,02
120	1,05	65	39000	40000	0,98
150	1,22	70	42000	44000	0,95
180	1,55	79	47400	59000	0,8

TABLEAU 8

L'indice de polydispersité I_p en fin de polymérisation vaut : 1,4. La courbe M_n en fonction de la conversion – figure 2 - indique bien que la polymérisation avec la trialkoxyamine A2 est bien contrôlée. Dans cette figure 2 :

- -O- - représente M_{nTh}

■ représente $M_{n(ex)}$.

EXEMPLE 3A

10 Polymérisation avec le composé S4 :

Données : masse de dialcoxyamine S4 : 1 g ;

masse de styrène : 55 g

$M_n(Th) = 40000$ g/mol ; $T = 123^\circ C$

Les résultats sont reportés dans le tableau 9.

Temps (min)	$\ln(M^0/M)$	Conversion (%)	$M_n Th$ (g/mol)	$M_n(ex)$ (g/mol)	$M_nTh/ M_n(ex)$
0	0	0	0	0	0
30	0,32	27	10800	10500	1,03
60	0,52	41	16400	14500	1,13
90	0,7	50	20000	18000	1,11
120	0,84	57	22800	23000	0,99
150	1,09	66	26400	24500	1,08
180	1,4	75	30000	25500	1,18
210	1,65	81	32400	28500	1,14

15

TABLEAU 9

L'indice de polydispersité en fin de polymérisation vaut : 1,27. La courbe M_n en fonction de la conversion –figure 3 - indique bien que la polymérisation avec la trialkoxyamine S4 est bien contrôlée. Dans cette figure 3 :

- -O- - représente M_{nTh} ,

■ représente $M_{n(ex)}$.

20

EXEMPLE 4A

Polymérisation avec le composé S1 :

Données : masse de dialcoxyamine S1 : 1 g ;

masse de styrène : 40 g

5 $M_n(\text{Th}) = 40000 \text{ g/mol}$; $T = 123^\circ\text{C}$

Résultats : Après 3h, l'échantillon prélevé indique une conversion de 83 % pour un M_n de 29000 g/mol soit $M_n(\text{th})/M_n(\text{ex}) = 1,14$. $I_p = 1,21$.

10

EXEMPLE 5A

Polymérisation avec le composé S3

Données : masse de trialcoxyamine : 1 g ;

masse de styrène : 46 g

$M_n(\text{Th}) = 60000 \text{ g/mol}$; $T = 123^\circ\text{C}$

15 Résultats : Après 3h, l'échantillon prélevé indique une conversion de 83 % pour un M_n de 50500 g/mol soit $M_n(\text{th})/M_n(\text{ex}) = 0,89$. $I_p = 1,36$.

B) POLYMERISATION EN MASSE DE L'ACRYLATE DE BUTYLE (ABU)

EXEMPLE 1B

20

Polymérisation avec le composé S4

Données : masse de dialcoxyamine S4 : 1 g ;

masse d'ABU: 55 g ;

$M_n(\text{Th}) = 40000 \text{ g/mol}$; $T = 123^\circ\text{C}$

Les résultats sont reportés dans le tableau 10.

Temps (min)	$\ln(M^0/M)$	conversion (%)	$M_n \text{ Th}$ (g/mol)	$M_n(\text{ex})$ (g/mol)	$M_n\text{Th}/M_n(\text{ex})$
0	0	0	0	0	0
30	0,8	55	22000	16000	1,38
60	1,1	67	26800	20000	1,34
90	2,3	90	36000	28500	1,26

25

TABLEAU 10

L'indice de polydispersité I_p en fin de polymérisation vaut :

1,7.

c) AMELIORATION DE LA POLYMERISATION L'ACRYLATE DE BUTYLE (ABU) PAR L'AJOUT D'UN COMONOMERE DANS LA MASSE

5 INITIALE

Dans les exemples suivants pour obtenir un meilleur contrôle de la polymérisation de l'acrylate de butyle nous avons ajouté 5% de styrène à l'acrylate et nous avons débuté la polymérisation de ce mélange.

10

EXEMPLE 1C

Polymérisation avec le composé A1 :

Données : masse de dialcoxyamine A1 : 1g ;

masse de mélange acrylate de butyle/styrène (95/5) : 48 g

15

$M_n(Th) = 40000$ g/mol ; $T = 123^\circ C$

Les résultats sont reportés dans le tableau 11.

Temps (mn)	$\ln(M^0/M)$	conversion (%)	$M_n Th$ (g/mol)	$M_n(ex)$ (g/mol)	$M_nTh / M_n(ex)$
0	0	0	0	0	0
30	0,45	36	14400	12000	1,2
60	0,8	55	22000	15000	1,47
90	1,35	74	29600	18500	1,6
120	1,71	82	32800	21500	1,53

TABLEAU 11

20

L'indice de polydispersité I_p en fin de polymérisation vaut : 1,4. La courbe M_n en fonction de la conversion – figure 4 - indique bien que la polymérisation avec l'alcoxyamine A1 est bien contrôlée. Dans cette figure 4 :

25

- -O- - représente M_nTh

■ représente $M_n(ex)$.

EXEMPLE 2C

Polymérisation avec le composé A2 :

Données : masse de trialcoxyamine A2 : 1 g ;

5 masse de mélange acrylate de butyle/styrène (95/5) : 45 g ;

$M_n(\text{Th}) = 60000 \text{ g/mol}$; $T = 123^\circ\text{C}$

Les résultats sont reportés dans le tableau 12.

Temps (min)	$\ln(M^\circ/M)$	Conversion (%)	$M_n \text{ Th}$ (g/mol)	$M_n(\text{ex})$ (g/mol)	$M_n\text{Th}/$ $M_n(\text{ex})$
0	0	0	0	0	0
30	0,55	42	25200	23000	1,1
60	1,1	67	40200	32000	1,26
90	1,6	80	48000	40000	1,2

TABLEAU 12

10 L'indice de polydispersité I_p en fin de polymérisation vaut : 1,4. La courbe M_n en fonction de la conversion – figure 5 - indique bien que la polymérisation avec la trialcoxyamine A2 est bien contrôlée. Dans cette figure 5 :

- -O- - représente $M_n\text{Th}$

15 ■ représente $M_n \text{ exp.}$

D) OBTENTION DE COPOLYMERE BLOC PS-PABU-PS

EXEMPLE 1D

POLYMERISATION AVEC LE COMPOSE A1 :

20 1° Bloc : polymérisation selon l'exemple 1c.

Données : masse de dialcoxyamine A1 : 1g ;

masse de mélange Acrylate de butyle/styrène (95/5) : 97 g

$M_n(\text{Th}) = 81200 \text{ g/mol}$; $T = 123^\circ\text{C}$

Résultats : Au bout de 2 heures on laisse redescendre la température. On

25 obtient 72 % de conversion ($M_n\text{Th} = 58500$) pour une M_n de 55300 ($M_n(\text{th})/M_n(\text{exp}) = 1.05$) et un indice de polydispersité

$I_p = 1,3$. Le monomère résiduel est évaporé sous pression réduite.

2° Bloc :

On dilue le polymère obtenu dans du styrène (260 g). On élève la température du réacteur à 123°. La polymérisation est alors relancée et on l'arrête au bout de 30 min à 10% de conversion de manière à ce que les blocs de polystyrène aux deux extrémités de chaque chaîne aient une longueur de 6500 g/mol, soit un $M_n(th) = 68400$ g/mol pour le polymère.

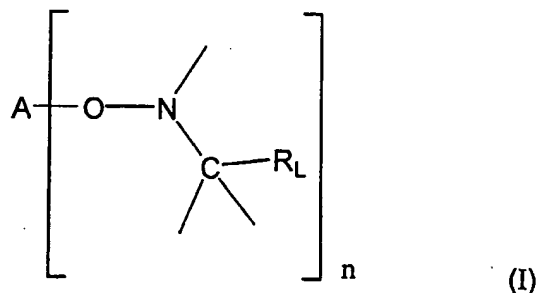
Résultats :

10 $M_n = 73900$ g/mol ($M_n(th)/M_n(exp) = 0,93$), $I_p = 1,7$.

REVENDICATIONS

1. Polyalcoxyamines issues de nitroxides β -substitués de formule :

5



dans laquelle :

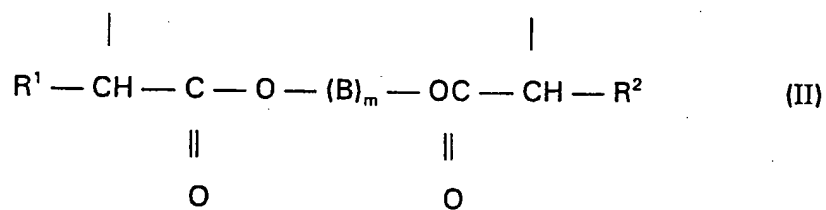
A représente une structure di- ou polyvalente ;

R_L représente un radical monovalent ayant une masse molaire supérieure à 15 et $n \geq 2$.

10

2. Polyalcoxyamines (I) selon la revendication 1, caractérisées en ce que la structure A est choisie parmi les structures ci-après :

15



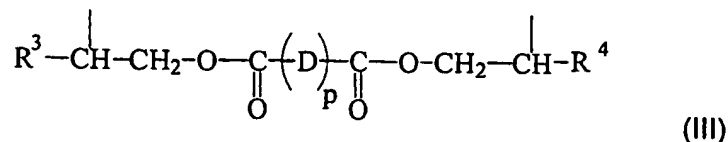
20

dans laquelle R^1 et R^2 ; identiques ou différents, représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 10, des radicaux phényle ou thiényle éventuellement substitués par un atome d'halogène tel que F, Cl, Br, ou bien par un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 4, ou bien encore par des radicaux nitro, alcoxy, aryloxy, carbonyle, carboxy ; un radical benzyle, un radical cycloalkyle ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 3 à 12, un radical comportant une ou

25

38

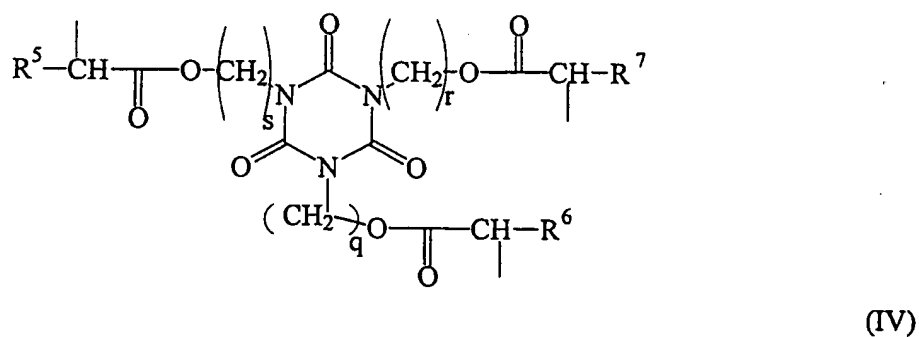
plusieurs insaturations ; B représente un radical alkylène linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 20 ; m est un nombre entier allant de 1 à 10 ;



5

dans laquelle R^3 et R^4 , identiques ou différents, représentent des radicaux aryle, pyridyle, furyle, thiényle éventuellement substitués par un atome d'halogène tel que F, Cl, Br, ou bien par un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 4, ou bien encore par des radicaux nitro, alcoxy, aryloxy, carbonyle, carboxy ; D représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 6, un radical phénylène, un radical cycloalkylène ; p allant de 0 à 10 ;

15

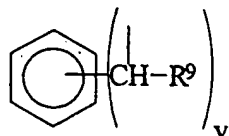


20

- dans laquelle R^5 , R^6 et R^7 , identiques ou différents, ont les mêmes significations que R^1 et R^2 de la formule (II), q, r et s sont des nombres entiers allant de 1 à 5 ;



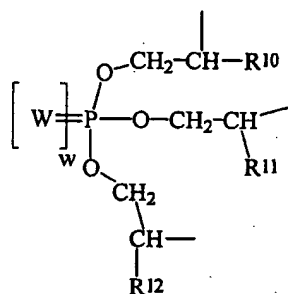
dans laquelle R^8 a la même signification que R^3 et R^4 de la formule (III), t est un nombre entier allant de 1 à 4, u est ≥ 2 et ≤ 6 ;



5

(VI)

dans laquelle R^9 a la même signification que le radical R^8 de la formule (V) et v est ≥ 2 et ≤ 6 ;



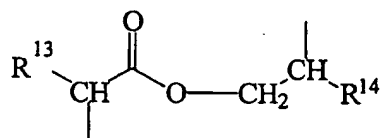
10

(VII)

dans laquelle R^{10} , R^{11} et R^{12} , identiques ou différents, représentent un radical phényle, éventuellement substitué par un atome d'halogène tel que Cl, Br ou bien par un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 10, ;

W représente un atome d'oxygène, de soufre, de sélénium, w est égal à zéro ou 1 ;

15

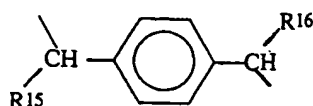


(VIII)

20

dans laquelle R^{13} a la même signification que R^1 de la formule (II), R^{14} a la même signification que R^3 ou R^4 de la formule (III) ;

40



(IX)

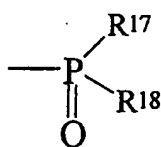
- 5 dans laquelle R^{15} et R^{16} identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 10, un radical aryle, éventuellement substitué par un atome d'halogène ou un hétéro atome,
- 10 3. Polyalcoxyamines (I) selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisées en ce que R_L présente une masse molaire supérieure à 30.
 - 15 4. Polyalcoxyamines (I) selon la revendication 3, caractérisées en ce que R_L présente une masse molaire allant de 40 à 450.
 - 20 5. Polyalcoxyamines (I) selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisées en ce que les valences restantes de l'atome de carbone porteur de R_L et de l'atome d'azote de la formule (I) sont liées à des radicaux monovalents ou bien sont reliées entre elles par l'intermédiaire d'un radical bivalent de façon à former un cycle.
 - 25 6. Polyalcoxyamines (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisées en ce que les radicaux monovalents liés à l'atome de carbone porteur de R_L , identiques ou différents, sont un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 12, un radical phényle, un radical aralkyle, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone.
 - 30 7. Polyalcoxyamines (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisées en ce que la valence restante à l'azote est liée à un

41

groupement monovalent $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Z}$ avec Z $-\text{CO}_2\text{alkyle}$, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CN}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$.

8. Polyalcoxyamines (I) selon l'une des revendications 1 à 7,
5 caractérisées en ce que R_L comprend un groupement phosphoryle.

9. Polyalcoxyamines (I) selon la revendication 8, caractérisées en R_L est représenté par la formule :



10

(X)

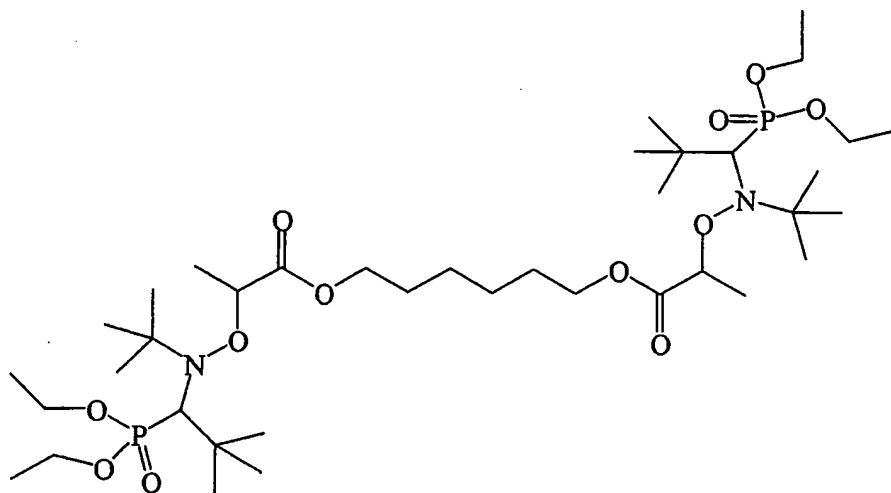
dans laquelle R^{17} et R^{18} , identiques ou différents, sont choisis parmi les halogènes, les radicaux alkyle, cycloalkyle, alkoxy, aryloxy, aryle, aralkyloxy, perfluoroalkyle, aralkyle.

15

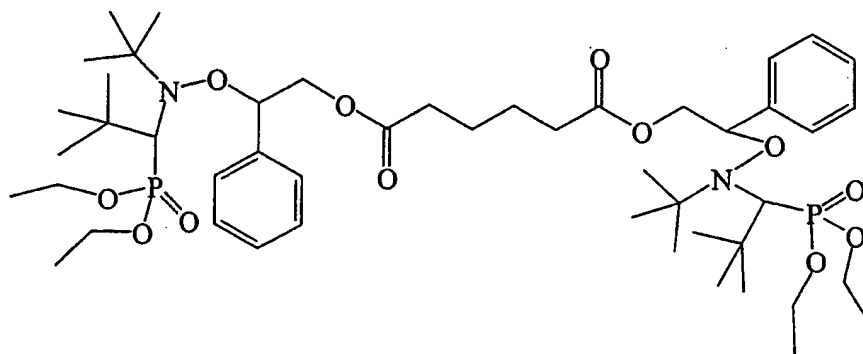
10. Polyalcoxyamines (I) selon la revendication 9, caractérisées en ce que R^{17} et R^{18} comprennent de 1 à 20 atomes de carbone.

11. Polyalcoxyamines (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à
20 10, caractérisées en ce que dans la formule (I) $n=2$ et qu'au moins une des valences restantes de l'atome de carbone portant R_L est liée à un atome d'hydrogène.

12. La polyalcoxyamine de formule :

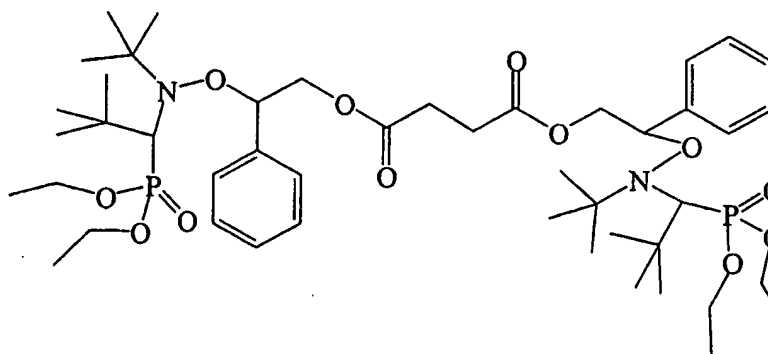


13. La polyalcoxyamine de formule :



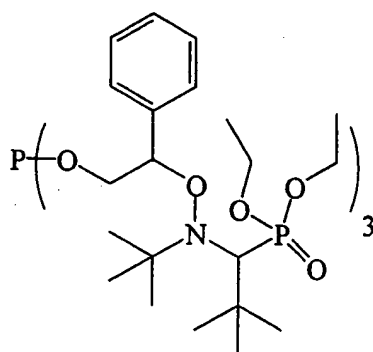
5

14. La polyalcoxyamine de formule :

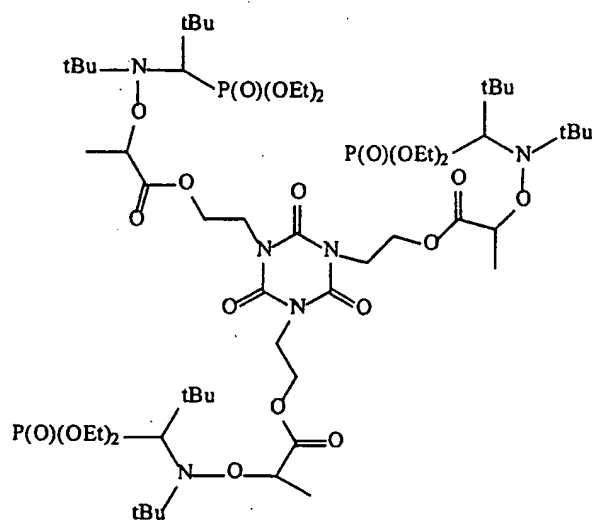


15. La polyalcoxyamine de formule :

43

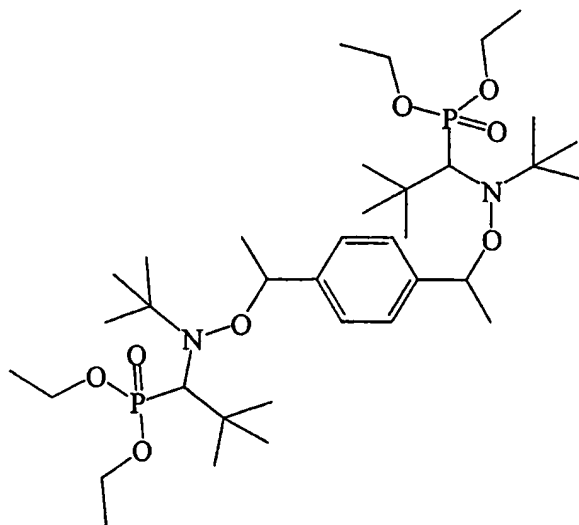


16. La polyalcoxyamine de formule :

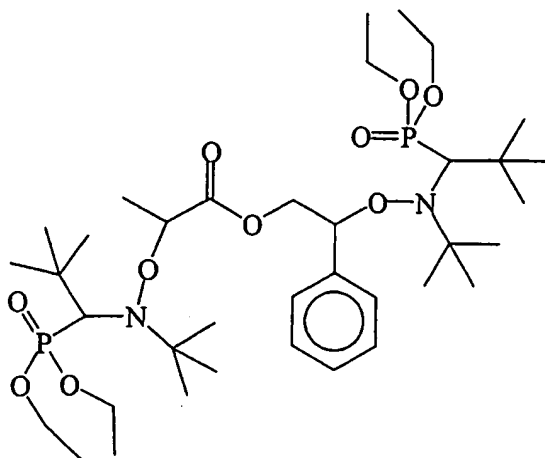


5

17. La polyalcoxyamine de formule :

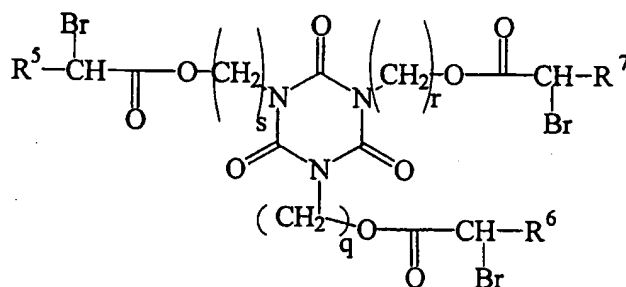


18. La polyalcoxyamine de formule :



5

19. Les composés de formule :



(IVi)

10 dans lesquelles R^6 , R^7 et R^8 , identiques ou différents représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 10, un radical phényle, un radical benzyle, un radical cycloalkyle ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 3 à 12, q , r et s sont des nombres entiers allant de 1 à 5.

15 20. Composé selon la revendication 19, caractérisé en ce que dans la formule (Vi), $R^6 = R^7 = R^8 = \text{CH}_3$ - et $q = r = s = 2$.

21. Utilisation des composés selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, comme amorceurs des polymérisations d'au moins un monomère présentant une double liaison carbone-carbone susceptible de polymériser par voie radicalaire, en masse, en solution, en émulsion, en suspension à des températures allant de 50°C à 250°C.
22. Utilisation selon la revendication 21, caractérisée en ce que le ou les monomères polymérisés sont des monomères vinylaromatiques tels que le styrène ou acryliques tels que les acrylates et méthacrylates d'alkyle ou d'aryle, éventuellement fluorés, des acrylamides, l'acrylonitrile.
23. Utilisation selon l'une des revendications 21 ou 22, caractérisée en ce que la polymérisation est effectuée en masse.
24. Utilisation selon l'une des revendications 21 ou 22 caractérisée en ce que la polymérisation est effectuée en solution.
25. Utilisation selon l'une des revendications 21 ou 22, caractérisée en ce que la polymérisation est effectuée en émulsion.
26. Utilisation selon l'une des revendications 21 ou 22, caractérisée en ce que la polymérisation est effectuée en suspension.
27. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 21 à 26, caractérisée en ce que, en outre on utilise un nitroxyde correspondant ou non à celui dont est issu la polyalcoxyamine (I).

- 28.** Utilisation selon la revendication 27, caractérisée en ce que le rapport molaire nitroxyde/polyalcoxyamine (I) va de 0,01n % à 20n %.
- 5 **29.** Utilisation selon l'une quelconque des revendications 21 à 28, caractérisée en ce que l'on polymérise un mélange de monomères dans des proportions variables.
- 10 **30.** Utilisation selon la revendication 29, caractérisée en ce que le mélange de monomères comprend au moins un acrylate d'alkyle dans une proportion pondérale au plus égales à 99,5 %.
- 15 **31.** Utilisation selon la revendication 30, caractérisée en ce que le mélange de monomères est un mélange d'acrylate d'alkyle et d'une oléfine styrénique avec une teneur pondérale en acrylate d'alkyle comprise entre 88 % et 97 %.
- 20 **32.** Utilisation selon l'une des revendications 30 ou 31, caractérisée en ce que l'acrylate d'alkyle est l'acrylate de butyle.
- 33.** Utilisation des polyalcoxyamines (I) selon l'une quelconque des revendications 21 à 32 pour la synthèse de copolymères bloc séquencés.
- 25 **34.** Utilisation selon la revendication 33, caractérisée en ce que les copolymères bloc séquencés sont obtenus selon un procédé qui consiste à effectuer dans une première étape la polymérisation en présence d'une polyalcoxyamine (I) d'un monomère M1 ou d'un mélange de monomères présentant une double liaison carbone-carbone susceptible de polymériser par voie radicalaire à une
- 30 température allant de 50°C à 250°C et, de préférence, allant de

47

- 70°C à 150°C, puis, dans une seconde étape à laisser la température redescendre, et à évaporer éventuellement le ou les monomères résiduels non réagis ; puis dans une troisième étape à introduire dans le milieu réactionnel précédemment obtenu, un
- 5 second monomère M2 ou un nouveau mélange de monomères puis à reprendre la polymérisation par simple élévation de la température.
35. Utilisation selon la revendications 34, caractérisée en ce que M1 un acrylate d'alkyl éventuellement fluoré et M2 est une oléfine
- 10 styrénique.
36. Utilisation selon la revendications 34, caractérisée en ce que M1 est l'acrylate de butyle et M2 est le styrène.
- 15 37. Polymères ou copolymères obtenus selon l'une quelconque des revendications 21 à 36.

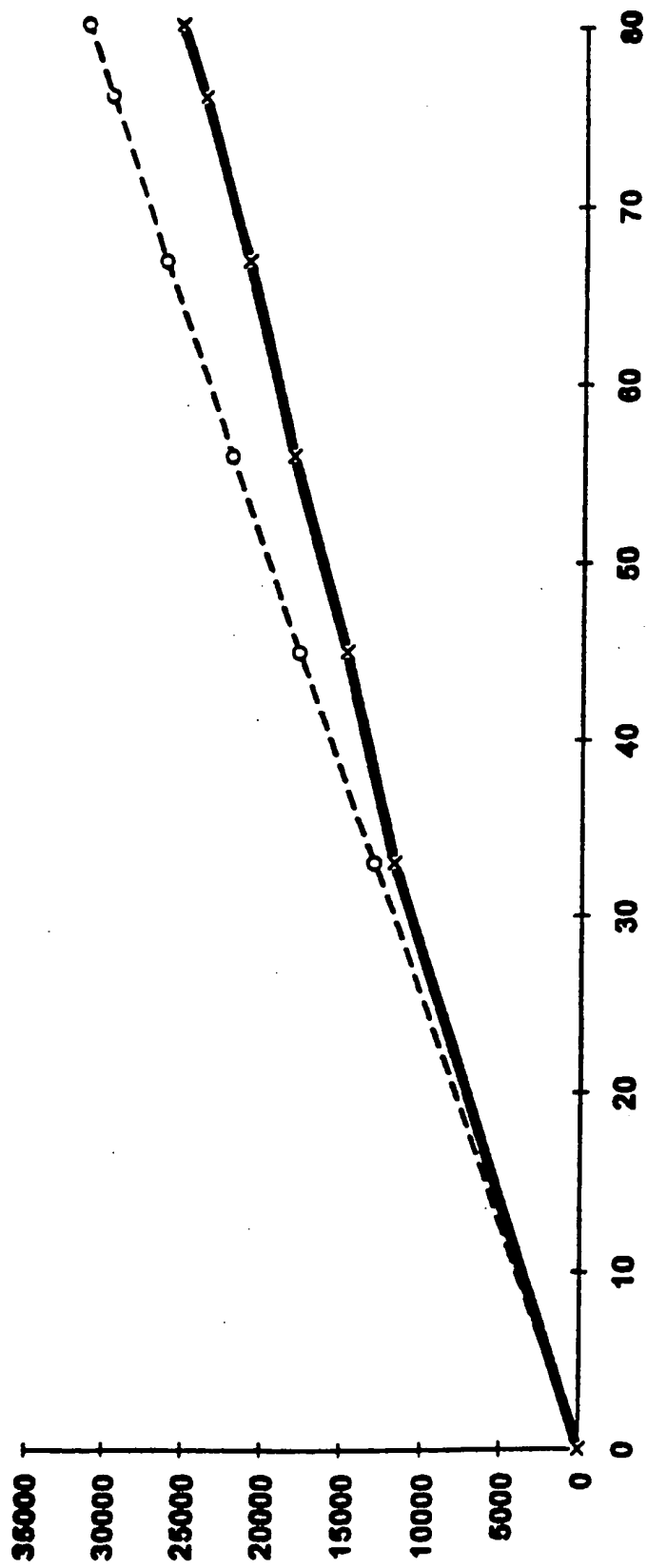


FIGURE 1

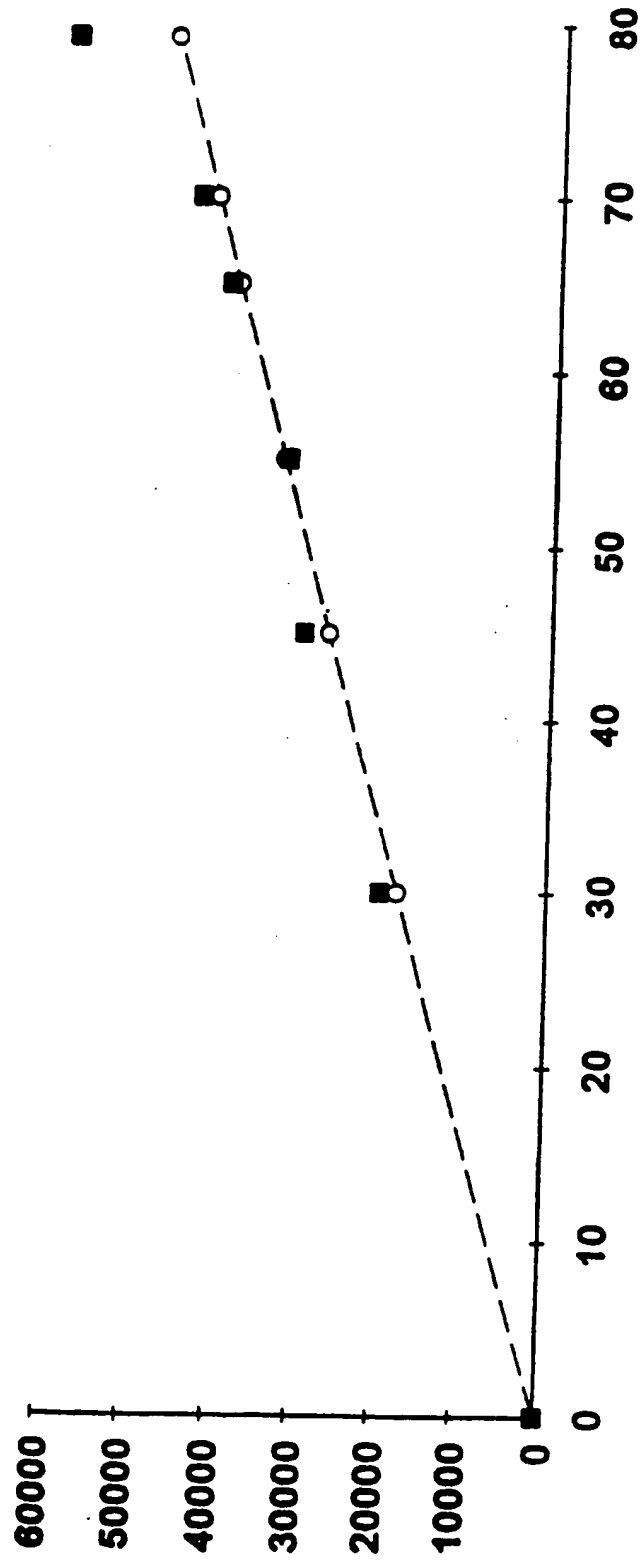


FIGURE 2

3/5

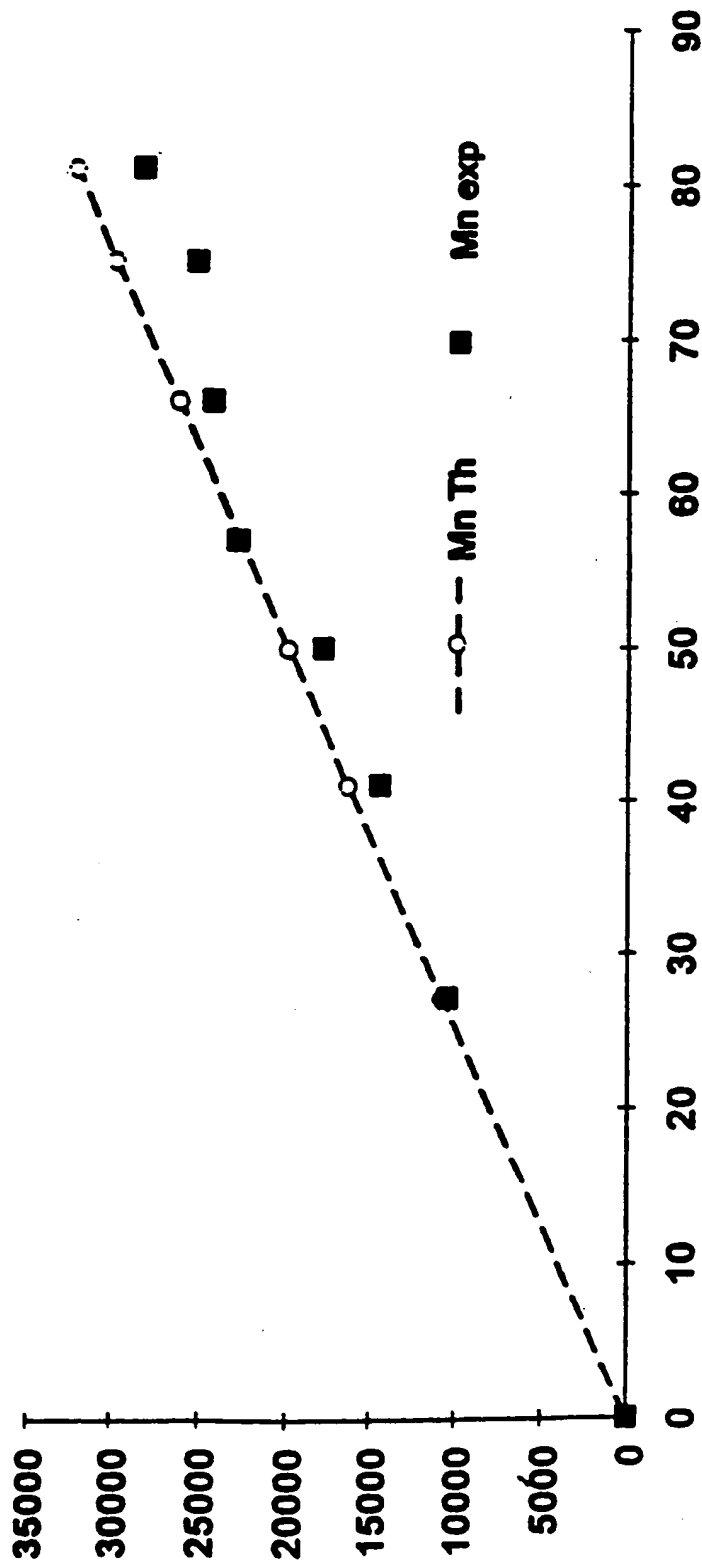


FIGURE 3

4/5

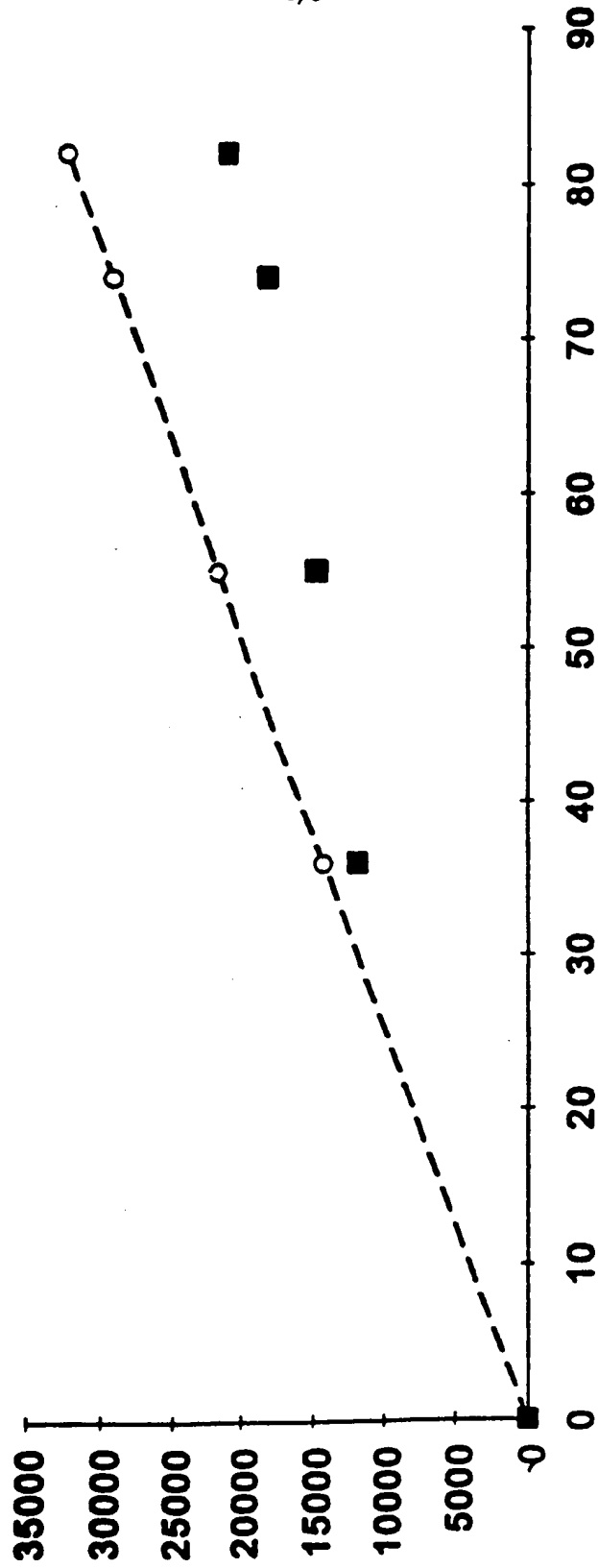


FIGURE 4

5/5

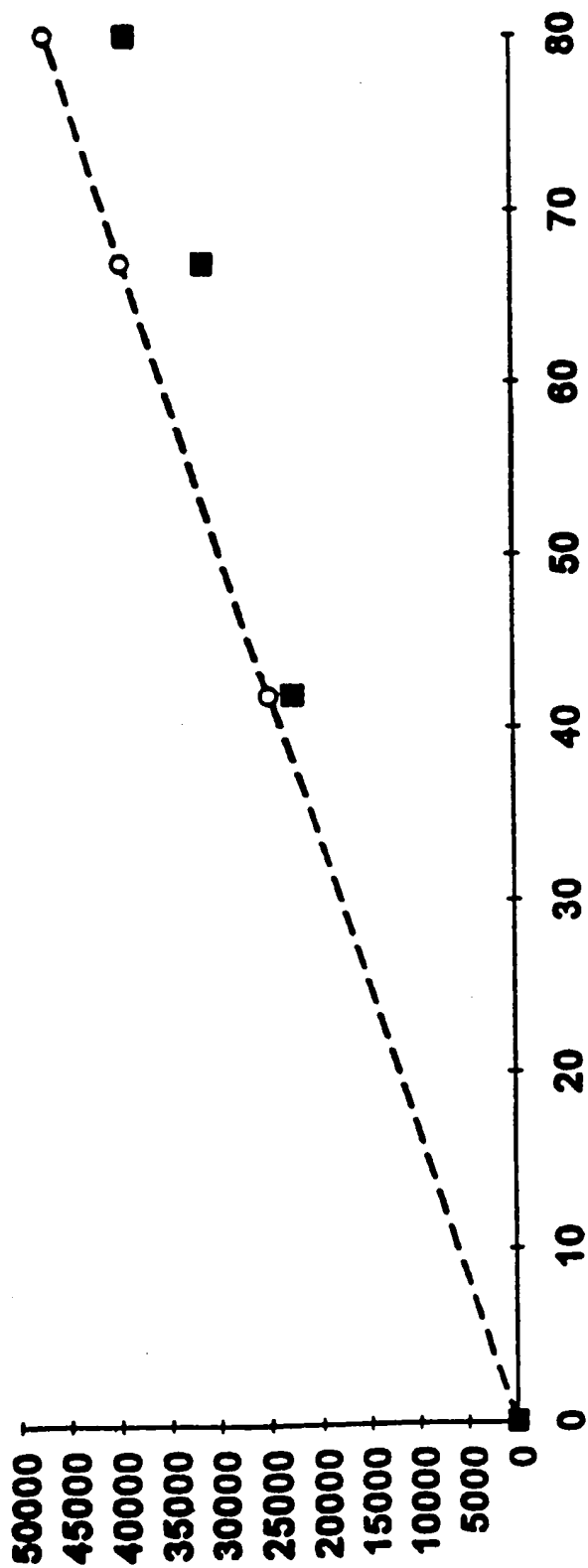


FIGURE 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/01287

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C239/20 C07F9/40 C07D251/32 C08F4/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F C07C C07D C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HAMMOUCH S O ET AL: "LIVING DIRADICAL POLYMERIZATION" MACROMOLECULAR: RAPID COMMUNICATIONS, DE, WILEY VCH, WEINHEIM, vol. 17, no. 2, February 1996 (1996-02), pages 149-154, XP000598224 ISSN: 1022-1336 the whole document	1-7, 21-37
A	WO 96 24620 A (ELF ATOCHEM S.A.) 7 November 1996 (1996-11-07) the whole document	1-37
A	WO 99 03894 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.) 28 January 1999 (1999-01-28) the whole document	1-37

	--- --	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

S document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 August 2000

Date of mailing of the international search report

25/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 ep nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beslier, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 00/01287

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>HAMMOUCH S O ET AL: "LIVING RADICAL POLYMERIZATION OF STYRENE IN THE PRESENCE OF A NITROXIDE COMPOUND" MACROMOLECULAR: RAPID COMMUNICATIONS, DE, WILEY VCH, WEINHEIM, vol. 17, no. 10, October 1996 (1996-10), pages 683-691, XP000634604 ISSN: 1022-1336 the whole document</p>	1-37
A	<p>BENOIT D ET AL: "Development of a Universal Alkoxyamine for Living Free Radical Polymerizations" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, vol. 121, no. 16, 28 April 1999 (1999-04-28), pages 3904-3920, XP002115863 ISSN: 0002-7863 the whole document</p>	1-37

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/01287

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9624620 A	15-08-1996	FR 2730241 A	09-08-1996
		FR 2730240 A	09-08-1996
		AT 187182 T	15-12-1999
		AT 179186 T	15-05-1999
		AU 4722096 A	27-08-1996
		CA 2168820 A	08-08-1996
		CA 2168821 A	08-08-1996
		CA 2185164 A	15-08-1996
		CN 1134946 A	06-11-1996
		CN 1134945 A	06-11-1996
		CN 1145625 A	19-03-1997
		DE 69602138 D	27-05-1999
		DE 69602138 T	25-11-1999
		DE 69605334 D	05-01-2000
		DE 69605334 T	27-07-2000
		EP 0726289 A	14-08-1996
		EP 0726280 A	14-08-1996
		EP 0760824 A	12-03-1997
		EP 0832902 A	01-04-1998
		ES 2140779 T	01-03-2000
		ES 2132886 T	16-08-1999
		FI 960545 A	08-08-1996
		FI 960546 A	08-08-1996
		FI 963982 A	04-10-1996
		JP 8239434 A	17-09-1996
		JP 8239510 A	17-09-1996
		JP 9511786 T	25-11-1997
		NO 960478 A	08-08-1996
		NO 960479 A	08-08-1996
		NO 964215 A	04-10-1996
		SG 50421 A	20-07-1998
		SG 64857 A	25-05-1999
		US 5919871 A	06-07-1999
WO 9903894 A	28-01-1999	AU 8440798 A	10-02-1999
		EP 0996643 A	03-05-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Doc. Internationale No

PCT/FR 00/01287

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C07C239/20 C07F9/40 C07D251/32 C08F4/00		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C07F C07C C07D C08F		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) CHEM ABS Data, EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	HAMMOUCH S O ET AL: "LIVING DIRADICAL POLYMERIZATION" MACROMOLECULAR: RAPID COMMUNICATIONS, DE, WILEY VCH, WEINHEIM, vol. 17, no. 2, février 1996 (1996-02), pages 149-154, XP000598224 ISSN: 1022-1336 le document en entier	1-7, 21-37
A	WO 96 24620 A (ELF ATOCHEM S.A.) 7 novembre 1996 (1996-11-07) le document en entier	1-37
A	WO 99 03894 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.) 28 janvier 1999 (1999-01-28) le document en entier	1-37
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 14 août 2000		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 25/08/2000
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Beslier, L

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dern. Internationale No
PCT/FR 00/01287

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>HAMMOUCH S O ET AL: "LIVING RADICAL POLYMERIZATION OF STYRENE IN THE PRESENCE OF A NITROXIDE COMPOUND" MACROMOLECULAR: RAPID COMMUNICATIONS, DE, WILEY VCH, WEINHEIM, vol. 17, no. 10, octobre 1996 (1996-10), pages 683-691, XP000634604 ISSN: 1022-1336 le document en entier -----</p>	1-37
A	<p>BENOIT D ET AL: "Development of a Universal Alkoxyamine for Living Free Radical Polymerizations" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, vol. 121, no. 16, 28 avril 1999 (1999-04-28), pages 3904-3920, XP002115863 ISSN: 0002-7863 le document en entier -----</p>	1-37

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem: Internationale No

PCT/FR 00/01287

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9624620 A	15-08-1996	FR 2730241 A	09-08-1996
		FR 2730240 A	09-08-1996
		AT 187182 T	15-12-1999
		AT 179186 T	15-05-1999
		AU 4722096 A	27-08-1996
		CA 2168820 A	08-08-1996
		CA 2168821 A	08-08-1996
		CA 2185164 A	15-08-1996
		CN 1134946 A	06-11-1996
		CN 1134945 A	06-11-1996
		CN 1145625 A	19-03-1997
		DE 69602138 D	27-05-1999
		DE 69602138 T	25-11-1999
		DE 69605334 D	05-01-2000
		DE 69605334 T	27-07-2000
		EP 0726289 A	14-08-1996
		EP 0726280 A	14-08-1996
		EP 0760824 A	12-03-1997
		EP 0832902 A	01-04-1998
		ES 2140779 T	01-03-2000
		ES 2132886 T	16-08-1999
		FI 960545 A	08-08-1996
		FI 960546 A	08-08-1996
		FI 963982 A	04-10-1996
		JP 8239434 A	17-09-1996
		JP 8239510 A	17-09-1996
		JP 9511786 T	25-11-1997
		NO 960478 A	08-08-1996
		NO 960479 A	08-08-1996
		NO 964215 A	04-10-1996
		SG 50421 A	20-07-1998
		SG 64857 A	25-05-1999
		US 5919871 A	06-07-1999
WO 9903894 A	28-01-1999	AU 8440798 A	10-02-1999
		EP 0996643 A	03-05-2000